

**UNIVERSITE DE LIMOGES**

**ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie pour l'Information**

**Laboratoire XLIM - Département MINACOM**

**Thèse**

**pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES**

**Discipline / Spécialité : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes**

**présentée et soutenue par**

**Anthony BARBOT**

**le 1<sup>er</sup> octobre 2014**

**Dopage par co-sublimation de semi-conducteurs organiques pour la  
conversion en énergie ; applications aux cellules photovoltaïques**

**Thèse dirigée par Bruno LUCAS et Catherine DI BIN**

**JURY :**

*Président du jury*

**M. Jean-Luc DUVAIL, Professeur, Laboratoire IMN, Equipe PMN, Nantes**

*Rapporteurs*

**M. Yvan BONNASSIEUX, Professeur, Laboratoire LPICM, Ecole Polytechnique, Paris**

**M. Lionel HIRSCH, Directeur de recherche, Laboratoire IMS, ENSCBP, Bordeaux**

*Examineurs*

**Mme. Roshanak RADBEH, Ingénieur de recherche, Solvay, Bruxelles**

**Mme. Catherine DI BIN, Maitre de conférences, XLIM, Département MINACOM, Limoges**

**M. Bruno LUCAS, Maitre de conférences HDR, XLIM, Département MINACOM, Limoges**

**M. Bernard RATIER, Professeur, XLIM, Département MINACOM, Limoges**







# Remerciements

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire XLIM de Limoges et plus précisément dans l'équipe Optoélectronique Plastique du département MINACOM dirigée d'une main de maître par le professeur **Bernard RATIER**. Je le remercie pour son accueil et ses précieux conseils.*

*Je tiens principalement à remercier mon directeur de thèse, **M. Bruno LUCAS**, maître de conférences-HDR à l'Université de Limoges-XLIM pour m'avoir guidé et transmis son savoir d'une manière exemplaire pendant ces trois ans. Je lui suis très reconnaissant de s'être beaucoup investi pour la mise en valeur de mes travaux. Je souhaite en particulier le remercier pour m'avoir fait confiance en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me confier plusieurs responsabilités dont j'espère avoir été à la hauteur. Si j'ai un jour l'opportunité d'encadrer des étudiants, je m'en inspirerai inévitablement.*

*J'exprime également mes plus vifs remerciements à ma co-encadrante **Mme Catherine DI BIN**, maître de conférences à l'Université de Limoges-XLIM, pour sa gentillesse, sa disponibilité et son aide précieuse tout au long de cette thèse.*

*Je voudrais remercier les rapporteurs de ce travail **M. Lionel HIRSCH**, Directeur de recherche à l'IMS-ENSCBP de Bordeaux, et **M. Yvan BONNASSIEUX**, professeur au LPICM-Ecole polytechnique de Paris, mais aussi les examinateurs **Mme. Roshanak RABDEH**, ingénieur de recherche chez Solvay à Bruxelles, et **M. Jean-Luc DUVAIL**, professeur à l'IMN-Université de Nantes, pour le temps passé à évaluer cette thèse.*

*J'aimerais également remercier les maîtres de conférences de l'équipe Optoélectronique Plastique d' XLIM, composée de **Rémi ANTONY**, **Johann BOUCLE**, **Thierry TRIGAUD** et **Sylvain VEDRAINE**, pour leur gentillesse et leur implication dans le fonctionnement du laboratoire afin que chacun puisse travailler dans les meilleures conditions.*

*Ces remerciements vont nécessairement aussi à mes collègues doctorants, post-doctorants et stagiaires **Jean-Charles OBSCUR**, **Bilel LOUAHEM M'SABAH**, **Claudio CRISTOFERI**, **Richard GARUZ**, **Thomas KRAFT**, **Martin SCHIRR-BONNANS**, **Ahmad***

*EL HAJJ, Gislain BOLOMA, Ahmad SKAIKY, Jaouad MARZOUK, Mahfoudh RAISSI, Djazia CHALAL, Martial WANGATA, Jin WAN, Yolande MURAT et Malika CHALH, ainsi que les ingénieurs de **DISASOLAR**. Je les remercie pour leur aide, leur soutien et leur bonne humeur qui apportent beaucoup à l’ambiance du laboratoire.*

*Je souhaite également remercier **Marie-Laure GUILLAT** et **Jean-François CAPERAN** pour leurs précieux services, leur gentillesse et leur disponibilité.*

*Enfin, merci à la **Région Limousin** pour le financement de cette thèse.*

# Liste des abréviations

Abréviation	Nom complet
2-TNATA	4,4',4''-Tris-(N-(naphthyl-2-yl)-N-phenylamine)triphenylamine
AE	Affinité Electronique
Alq3	Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum
AOB	Acridine Orange Base
BC	Bande de Conduction
BCP	Bathocuproine, 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
BEDT-TTF	2,2'-Bi-5,6-Dihydro-1,3-Dithiolo[4,5-b][1,4]dithiinyliene
BF-DPB	N,N'-bis(9,9-dimethyl-fluoren-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (BF-DPB)
BHJ	Bulk heterojunction
BPAPF	9,9-bis[4-(N,N-bis-biphenyl-4-yl-amino)phenyl]-9H-fluorene
Bphen	Bathophenanthroline, 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline
BV	Bande de Valence
C <sub>60</sub> F <sub>36</sub>	36-fold fluorinated C60
CBP	4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
CIGS	Copper Indium Gallium Selenium
CNT	Carbon nanotube
Cr <sub>2</sub> (hpp) <sub>4</sub>	Tetrakis(1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)dichromium
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonate de césium
CSA	Camphor Sulfonic Acid
CuPc	Copper Phthalocyanine
D/A	Donneur/Accepteur
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-Dicyanobenzoquinone
DMBI-POH	2-(1,3-dimethyl-1H-benzimidazol-3-ium-2-yl)phenolatehydrate
DMSO	Dimethyl- sulphoxide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOS	Density Of States
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cell
EDOT	Ethylènedioxythiophène
EDX	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy
EG	Ethylène Glycol
ETL	Electron Transport Layer
F <sub>2</sub> -HCNQ	3,6-difluoro-2,5,7,7,8,8-hexacyano-quinodimethane
F <sub>4</sub> -TCNQ	2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane
FF	Fill Factor
HAT-CN	1, 4, 5, 8, 9, 11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile
HATNA-Cl <sub>6</sub>	2,3,8,9,14,15-Hexachlorodiquinoxalino[2,3-a :2',3'-c ] phenazine
HB226	Merocyanine dye
HNN	Hopping to Nearest Neighbor
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL	Hole Transport Layer
Ir(ppy) <sub>3</sub>	Tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium

Isc	Short circuit current
ITO	Indium Tin Oxide
Jsc	Short circuit current density
LCV	Leuco Crystal Violet
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MD376	Merocyanine dye
MDMO-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEH-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
MeO-Spiro-TPD	2,2'-Bis[N,N'-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene
MeO-TPD	N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidine
m-MTDATA	4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenylamino)triphenylamine
MPP	1-methyl-4-phenylpyridinium
NDN	Dopant Novaled de type N
NDP	Dopant Novaled de type P
NPB ou NPD	N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine
NTCDA	1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride
ODCB	Ortho-dichlorobenzene
OFET	Organic Field Effect Transistor
OLED	Organic Light-Emitting Diode
o-MeO-DMBI	2-(2-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1H-benzoimidazol-3-iumiodide
OPV	Organic photovoltaics
OSC	Organic Solar Cell
P3HT	Poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl)
PANI	Polyaniline
PCBM	[6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
PCDTBT	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
PcNi	Nickel Phthalocyanine
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène): poly(styrène sulfonate) de sodium
PEIE	Ethoxylated polyethylenimine
PEN	Pentacène
PFN	poly[(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]
PI	Potentiel d'ionisation
PLED	Polymer Light-Emitting Diode
PPpTS	P-toluene sulphonate
Ppy	Polypyrrole
PTB7	Poly({4,8-bis[(2-éthylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl})
PTCBI	3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole
PTCDA	Dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique
PTCDI	Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-diimide
PTE	Pouvoir thermoélectrique
PTH	Polythiophène
PVAc	Polyvinyl acetate
PyB	Pyronin B



RhB	Rhodamine B
Rs	Series resistance
Rsh	Shunt resistance
Ru(terpy) <sub>2</sub>	Bis[2,2':6',2''-terpyridine]Ruthenium
S-2CBP	2,7-Bis(carbazol-9-yl)-9,9-spirobifluorene
SubPc	Boron subphthalocyanine chloride
TAPC	1-Bis[4-[N,N-di(4-tolyl)amino]phenyl]-cyclohexane
TCNQ	Tetracyanoquinodimethane
TCTA	Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine
TIPD	Titanium (diisopropoxide) bis(2,4-pentanedionate)
Tos	Tosylate
TPBi	1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene
TPD	N,N,N',N'-tetraphenylbenzidine
TTN	Tetrathianaphthacene
Voc	Open Circuit Voltage
VOPc	Vanydil phtalocyanine
VRH	Variable Range Hopping
W <sub>2</sub> (hpp) <sub>4</sub>	Tetrakis(1,3,4,6,7,8-hexahydro- 2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinato)ditungsten
ZnPc	Zinc Phthalocyanine
α-6T	Alpha-sexithiophène

---



# Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>i</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Notions fondamentales et état de l'art .....</b>	<b>4</b>
<b><i>I. Physique des semi-conducteurs.....</i></b>	<b>6</b>
I.1. Semi-conducteurs inorganiques .....	6
I.1.a. Mécanisme de conduction .....	6
I.1.b. Dopage des semi-conducteurs .....	9
I.1.c. Jonction Semi-conducteur/Métal .....	11
I.2. L'électronique organique .....	12
I.2.a. Les semi-conducteurs organiques.....	12
I.2.b. Les composants électroniques organiques.....	16
I.2.c. Intérêt du dopage de couches organiques .....	18
I.3. Dopage de semi-conducteurs organiques.....	19
I.3.a. Transport dans les semi-conducteurs organiques .....	19
I.3.b. Etat de l'art .....	27
<b><i>II. Couche de transport dans des cellules photovoltaïques organiques.....</i></b>	<b>31</b>
II.1. Les cellules photovoltaïques organiques.....	31
II.1.a. Introduction.....	31
II.1.b. Principe de fonctionnement et caractéristique d'une cellule photovoltaïque classique ....	33
II.1.c. Principe de fonctionnement d'une cellule OPV.....	36
II.1.d. Les différentes architectures .....	37
II.1.e. Défis et voies d'amélioration.....	39
II.2. Couches d'interface usuelles dans les cellules photovoltaïques à base de polymère	40
II.2.a. Les oxydes de métaux de transition.....	40
II.2.b. Autres couches d'interfaces .....	41
II.2.c. Couches d'interfaces dans les structures inversées.....	42
II.3. Etat de l'art des cellules OPV à base de petites molécules avec couches d'interface dopées.....	43
II.3.a. Cellules à hétérojonction planaire.....	44
II.3.b. Cellules à hétérojonction en volume.....	44
II.3.c. Cellules p-i-n .....	45
II.3.d. Cellules tandem .....	47
<b><i>III. Thermoélectricité organique .....</i></b>	<b>48</b>
III.1. Préambule.....	48
III.1.a. L'effet Seebeck.....	48
III.1.b. L'effet Peltier.....	49
III.1.c. Facteur de mérite .....	50

III.2. Générateur thermoélectrique et module Peltier .....	51
III.2.a. Générateur thermoélectrique.....	52
III.2.b. Module Peltier .....	52
III.2.c. Module thermoélectrique en couche mince .....	54
III.3. Récent intérêt pour la thermoélectricité organique .....	54
III.3.a. Polymères et hybrides .....	55
III.3.b. Petites molécules dopées par co-sublimation sous vide .....	56
III.4. Coefficient de Seebeck.....	57
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>59</b>

## **Chapitre II : Dopage de semi-conducteurs organiques par co-sublimation : propriétés physiques et de transport..... 62**

<b>I. Fabrication et caractérisation de couches de semi-conducteurs organiques dopées par co-sublimation.....</b>	<b>64</b>
I.1. Fabrication de couches minces dopées par co-sublimation sous vide .....	64
I.1.a. Principe de la co-sublimation .....	64
I.1.b. Appareillage.....	65
I.1.c. Concentration en dopant en fonction de la position des échantillons .....	66
I.1.d. Gradient de concentration et calcul de ratio molaire .....	69
I.2. Méthodes de caractérisation.....	71
I.2.a. Mesure de la conductivité électrique par la méthode des 4 pointes .....	71
I.2.b. Mesure du coefficient de Seebeck .....	72
I.2.c. Microscopie à force atomique.....	72
I.2.d. Mesure d'épaisseurs.....	73
<b>II. Dopage de type n par le carbonate de césium <math>Cs_2CO_3</math> .....</b>	<b>74</b>
II.1. Dopage du fullerène C60 par $Cs_2CO_3$ .....	75
II.1.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage .	75
II.1.b. Dépendance en température.....	81
II.1.c. Bilan.....	89
II.2. Dopage du NTCDA par le $Cs_2CO_3$ .....	89
II.2.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage .	90
II.2.b. Dépendance en température.....	92
II.2.c. Bilan.....	94
<b>III. Dopage de type p par <math>F_4</math>-TCNQ.....</b>	<b>94</b>
III.1. Dopage du ZnPc par $F_4$ -TCNQ .....	95
III.1.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage .	95
III.1.b. Dépendance en température.....	98
III.1.c. Bilan.....	100
III.2. Dopage du pentacène par $F_4$ -TCNQ .....	100
III.2.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage	101
III.2.b. Dépendance en température.....	103
III.2.c. Bilan.....	105
III.3. Dopage du MeO-TPD par $F_4$ -TCNQ .....	105
III.3.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage	105
III.3.b. Dépendance en température.....	107
III.3.c. Bilan.....	109
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>109</b>

### **Chapitre III : Dispositifs photovoltaïques et thermoélectriques à base de couches de transport dopées par co-sublimation ..... 112**

#### ***I. Couches de transport dopées pour applications photovoltaïques ..... 114***

I.1.	Introduction .....	114
I.1.a.	Fabrication de cellules PV à base de P3HT:PCBM.....	115
I.1.b.	Caractérisation des cellules photovoltaïque.....	118
I.2.	Couches de transport d'électrons .....	123
I.2.a.	C60 dopé par $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .....	123
I.2.b.	NTCDA dopé par le $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .....	128
I.2.c.	Comparaison C60: $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , NTCDA: $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ et ZnO.....	131
I.3.	Couches de transport de trous .....	132
I.3.a.	ZnPc dopé par $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ .....	132
I.3.b.	NPB dopé par $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ .....	134
I.3.c.	MeO-TPD dopé par $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ .....	136
I.3.d.	Comparaison des couches de transport de trous de ZnPc, NPB et MeO-TPD dopés .....	139
I.4.	Conclusion .....	140

#### ***II. Dopage de matériaux organiques pour la thermoélectricité ..... 141***

II.1.	Facteur de puissance des couches dopées par co-sublimation .....	142
II.1.a.	Matériaux de type n dopés par $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .....	142
II.1.b.	Matériaux de type p dopés par $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ .....	143
II.2.	Conception d'un dispositif thermoélectrique planaire organique .....	145
II.2.a.	Protocole de fabrication du dispositif thermoélectrique .....	145
II.2.b.	Caractérisation du dispositif thermoélectrique .....	146
II.2.c.	Premiers résultats des dispositifs thermoélectriques organiques .....	148
II.3.	Voies d'amélioration et perspectives .....	150
II.3.a.	Optimisation du pouvoir thermoélectrique du PEDOT:PSS .....	150
II.3.b.	Design de dispositifs imprimés.....	154

### **Conclusions et perspectives..... 158**

### **Références bibliographiques..... 162**

### **Bibliographie personnelle..... 193**

### **Liste des congrès internationaux..... 193**

### **Liste de congrès nationaux..... 194**



# Introduction générale





Ecrans de smartphones, sources de lumière colorée, cellules solaires portables et écrans de télévision incurvés ne sont que quelques exemples de la présence croissante de l'électronique organique dans nos vies quotidiennes. Bien que les molécules et les polymères organiques semi-conducteurs ne puissent pas encore rivaliser avec leurs homologues inorganiques en termes de performances, de transport de charges et de développement industriel, ils détiennent des avantages inégalés tels que la réduction des coûts de production, la polyvalence des processus de synthèse, et la compatibilité avec une vaste gamme de substrats transparents tels que du verre ou du plastique flexible.

Les semi-conducteurs organiques présentent donc un énorme potentiel en complément des semi-conducteurs inorganiques classiques en étant utilisés comme matériaux actifs dans des appareils électroniques tels que des diodes électroluminescentes (OLED) pour l'affichage et l'éclairage, des transistors à effet de champ (OFET) ou des cellules solaires (OPV). Cependant, le raccordement électrique de ces dispositifs à un circuit externe est réalisé par des contacts métalliques qui s'avèrent jouer un rôle central aux interfaces avec les semi-conducteurs organiques. En effet, les barrières d'énergie pour injecter des porteurs de charge dans les OLEDs ou les pertes d'énergie lors de leur extraction dans les OPV affectent dramatiquement les performances du dispositif. Plusieurs voies ont alors été envisagées pour améliorer les contacts métal/organique telles que l'utilisation d'oxydes métalliques ou encore de semi-conducteurs organiques dopés entre les métaux et les couches organiques qui constitue l'objet principal de ce travail. Nous proposons effectivement d'étudier le dopage par co-sublimation de molécules organiques couramment utilisées dans le domaine, en vue d'améliorer les performances de dispositifs optoélectroniques organiques et en particulier les OPV.

En parallèle et en guise de travail exploratoire pour une nouvelle thématique de recherche au sein du laboratoire, nous nous sommes aussi intéressés aux propriétés thermoélectriques des matériaux dopés et avons envisagé la fabrication d'un dispositif thermoélectrique planaire. En effet, plusieurs articles parus récemment ont démontré que des molécules et polymères organiques dopés pouvaient être d'excellents candidats pour remplacer ou compléter les matériaux thermoélectriques conventionnels coûteux, toxiques et aux propriétés mécaniques limitées.

Ce mémoire est ainsi divisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les notions fondamentales de la physique des semi-conducteurs et plus particulièrement celles des matériaux organiques dopés. Nous dresserons l'état de l'art des travaux ayant été effectués sur le dopage par co-sublimation sous vide, technique que nous avons choisi d'utiliser. Dans une seconde partie, nous nous consacrerons particulièrement aux couches d'interfaces des cellules OPV, principale application de ce travail. Par conséquent, après avoir décrit les principes de fonctionnement de cette technologie ainsi que son évolution et ses voies d'amélioration, nous détaillerons l'état de l'art des couches de transport utilisées dans des cellules OPV déposées par voie liquide ou par évaporation sous vide. Enfin, dans une troisième partie, nous nous intéresserons à une technologie en plein essor : la thermoélectricité organique. Après avoir évoqué les bases et les applications de ce phénomène, nous exposerons une étude bibliographique sur les propriétés thermoélectriques de matériaux organiques et hybrides.

Dans le deuxième chapitre, nous analyserons le dopage par co-sublimation de plusieurs matériaux employés dans la fabrication de dispositifs électroniques organiques. Nous étudierons tout d'abord l'utilisation du carbonate de césium  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  comme dopant de type n des transporteurs d'électrons C60 et NTCDA, puis l'excellent accepteur  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$  comme dopant de type p des transporteurs de trous ZnPc, pentacène et MeO-TPD. Après avoir décrit l'élaboration de ces couches et les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail, nous discuterons les résultats obtenus en nous appuyant sur différents modèles théoriques issus de la littérature pour tenter de décrire les mécanismes de conduction mis en jeu.

Le troisième chapitre est dédié à l'utilisation des semi-conducteurs organiques dopés dans des dispositifs électroniques. La majeure partie de cette section concernera l'optimisation de couches de transport dopées dans des cellules OPV à hétérojonction en volume à base de P3HT:PCBM. Nous utiliserons les couches de type n et de type p respectivement comme couches de transport d'électrons et de trous aux interfaces cathode et anode. Nous discuterons les résultats obtenus en fonction des matériaux utilisés et de leur taux de dopage. Enfin, nous parlerons d'une étude exploratoire réalisée concernant les propriétés thermoélectriques de ces matériaux organiques dopés et de la conception d'un prototype d'un dispositif thermoélectrique planaire.

# **Chapitre I : Notions fondamentales et état de l'art**



Dans ce chapitre, nous proposons tout d'abord de rappeler les bases de la physique des semi-conducteurs nécessaires à la compréhension des résultats présentés dans ce travail. Nous mettrons notamment l'accent sur le dopage des semi-conducteurs organiques en répertoriant les travaux effectués par d'autres groupes de recherche ainsi que les intérêts de telles études dans l'amélioration de dispositifs électroniques organiques. Deux technologies seront décrites en détail : principalement le photovoltaïques organiques mais également la thermoélectricité organique ayant très récemment suscité un regain d'intérêt. Dans tous les cas, fondamentaux et états de l'art seront abordés.

## **I. Physique des semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant des propriétés électriques particulières se situant entre celles des métaux et des isolants. Ils sont à la base de l'électronique moderne et interviennent dans de nombreuses technologies telles que les transistors, les cellules solaires photovoltaïques ou encore les diodes électroluminescentes. Les semi-conducteurs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ils sont notamment capables de changer de conductivité sous l'effet de la température, de la lumière ou par addition d'impuretés (dopage). Cette capacité permet de construire des dispositifs permettant d'amplifier, de modifier ou de convertir une énergie incidente.

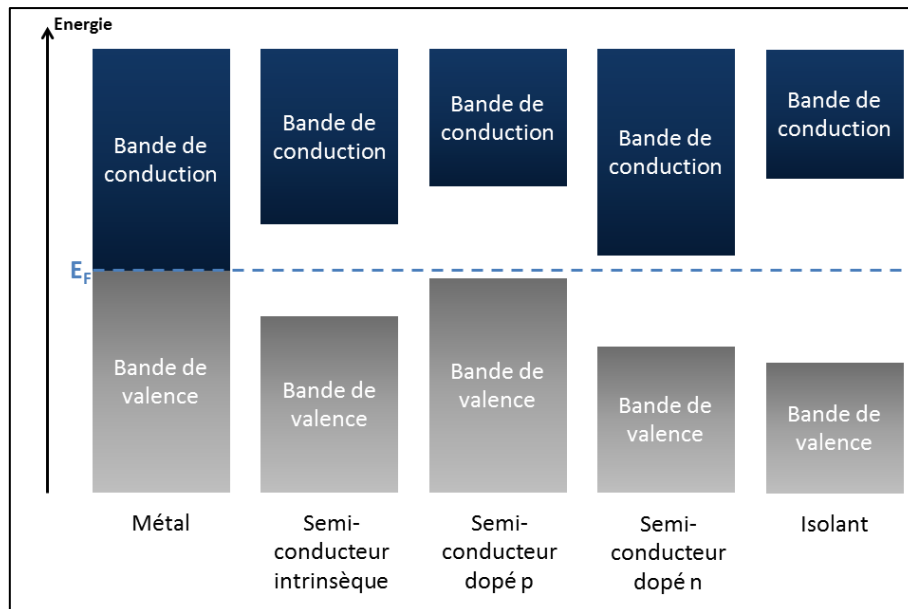
### **I.1. Semi-conducteurs inorganiques**

#### **I.1.a. Mécanisme de conduction**

La conductivité électrique (ou la résistivité) est la principale caractéristique d'un semi-conducteur. Elle mesure la capacité du matériau à conduire (ou à s'opposer à) un courant électrique caractérisé par le déplacement d'électrons dans le milieu.

La mécanique quantique a montré que les électrons d'un atome ne pouvaient pas prendre n'importe quelle valeur d'énergie et que cette énergie était quantifiée. Il y a donc des niveaux d'énergie fixes que les électrons peuvent occuper et les valeurs situées entre ces niveaux d'énergie ne sont pas autorisées. Lorsque des niveaux d'énergie sont faiblement espacés on peut les regrouper dans ce que l'on appelle des bandes d'énergie. Il peut y avoir un grand nombre de bandes d'énergie dans un matériau en fonction du nombre d'électrons (numéro atomique) et de leur distribution. Deux types de bande sont particulièrement

importantes lorsque l'on parle de conductivité électrique : la bande de valence et la bande de conduction. Lorsque des électrons sont dans la bande de conduction, ils peuvent se déplacer librement dans les matériaux en présence d'un champ électrique ou par diffusion et assurer le passage d'un courant. Dans les isolants et les semi-conducteurs, il existe une bande de niveaux d'énergie interdite entre la bande de valence et la bande de conduction que les électrons ne peuvent occuper. Pour qu'un courant circule, une importante quantité d'énergie doit être apportée pour qu'un électron franchisse la bande interdite et atteigne la bande de conduction. Lorsque la bande interdite devient trop large ( $>5\text{eV}$ ), le matériau est considéré comme isolant car le passage des électrons dans la bande de conduction devient difficile même sous l'effet de l'agitation thermique. La Figure I-1 schématise la position de la bande de valence, de la bande de conduction et du niveau de Fermi pour les différentes classes de matériaux.



**Figure I-1 : Schéma de bande simplifié des différents types de matériaux.**

La densité d'électrons libres  $n_e$  dans la bande de conduction dépend de la densité d'états disponibles DOS et de la distribution de probabilité d'occupation  $f$  qui est fonction de la température :

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} \text{DOS}(E) \cdot f(E, T) dE \quad (\text{I.1})$$

Chaque état ne peut être occupé que par un seul électron, la probabilité d'occupation est donc donnée par la fonction de distribution de Fermi Dirac :

$$f_{FD}(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \quad (I.2)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $E_F$  est le potentiel électrochimique des électrons qui dépend aussi de la température. On l'appelle aussi niveau de Fermi. Il représente conceptuellement le niveau d'énergie tel qu'à l'équilibre thermodynamique la probabilité qu'un électron occupe ce niveau est de 50% ( $f_{FD}(E_F, T)=0,5$ ). Dans un métal, il se situe dans la bande de conduction ce qui permet le libre déplacement des électrons. Cependant, dans les semi-conducteurs intrinsèques (non dopés), le niveau de Fermi est dans la bande interdite, approximativement au milieu entre le niveau minimal de la bande de conduction  $E_c$  et le niveau maximal de la bande de valence  $E_v$ . Ceci implique qu'à 0K, il n'y a aucun électron libre dans la bande de conduction et donc que la résistance est infinie. En augmentant la température un nombre croissant d'électrons de la bande de valence franchit la bande interdite et atteint la bande de conduction grâce à l'énergie thermique apportée.

Si  $E-E_F \gg k_B T$ , la fonction de distribution de Fermi-Dirac peut être approximée par la fonction de distribution de Boltzmann :

$$f_B(E, T) = e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} \quad (I.3)$$

La densité d'états dans un semi-conducteur intrinsèque est nulle dans la bande interdite et non nulle dans les bandes de valence et de conduction. Près du minimum de la bande de conduction  $E_c$ , elle est approximativement proportionnelle à la racine carrée de l'écart par rapport à  $E_c$  avec  $E > E_c$  :

$$DOS(E) \propto \sqrt{E - E_c} \quad (I.4)$$

En utilisant la densité d'états et l'approximation de Boltzmann, on trouve :

$$n_e = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}} \quad (I.5)$$

De manière analogue, la densité de trous libres dans la bande de valence peut être exprimée par :

$$n_h = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \quad (I.6)$$

Les facteurs  $N_c$  et  $N_v$  sont les densités d'état effectives dans les bandes de conduction et de valence. Ils sont proportionnels à  $(k_B T)^{3/2}$  et ont pour unité le  $\text{cm}^{-3}$ .

Les équations ci-dessus sont uniquement valides à l'équilibre thermique et doivent être modifiées si une tension externe ou une illumination est appliquée au système.

Dans un semi-conducteur intrinsèque non chargé et non perturbé, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence (condition de neutralité). Cette densité est appelée densité intrinsèque de porteurs de charge  $n_i$ .

$$n_h = n_e = n_i \quad (I.7)$$

Il est bon de remarquer que le carré de  $n_i$  ne dépend que de la température et non du niveau de Fermi :

$$n_i^2 = n_h n_e = N_V N_C e^{-\frac{E_{gap}}{k_B T}} \quad (I.8)$$

Avec  $E_{gap} = E_C - E_V$

### **I.1.b. Dopage des semi-conducteurs**

Dans les semi-conducteurs dopés, des atomes intrus sont introduits dans le réseau principal. Ces atomes, ayant un électron de valence de plus ou de moins que les atomes de la matrice, augmentent la concentration en porteurs de charge (électrons ou trous) en donnant des électrons dans la bande de conduction ou en acceptant des trous dans la bande de valence. Par exemple, le silicium est dopé n en insérant des atomes de phosphore et dopé p en insérant des atomes de bore comme schématisé sur la Figure I-2.



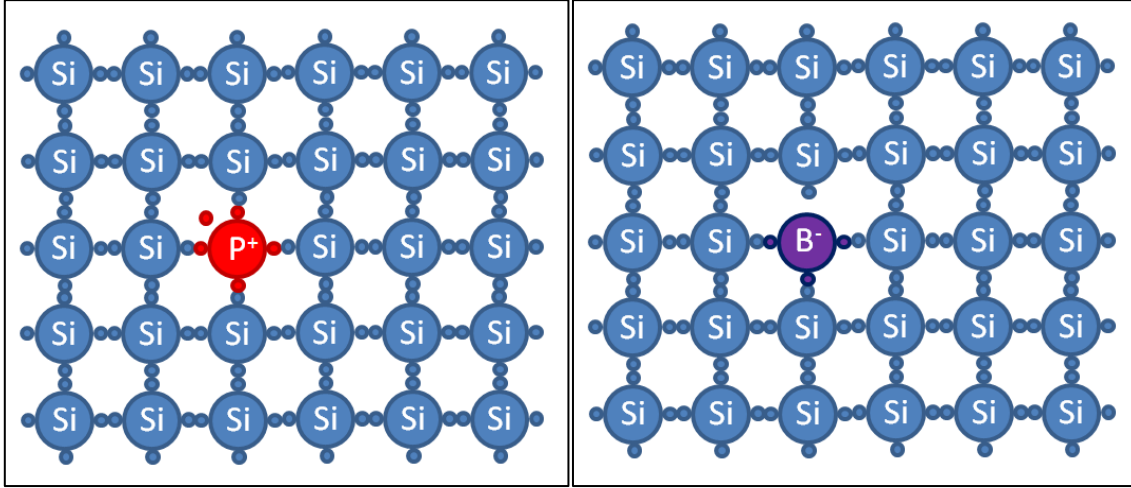


Figure I-2 : Dopage du silicium par du phosphore (type n) ou par du bore (type p).

Pour un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi est quasiment à mi-chemin entre la bande de conduction et la bande de valence :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left( \frac{N_V}{N_C} \right) \quad (\text{I.9})$$

En introduisant des dopants, la position du niveau de Fermi est modifiée. Dans le cas d'un dopage de type n, le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction et dans le cas d'un dopage de type p, il se rapproche de la bande de valence. Dans le cas de dopants superficiels ou à température élevée, la plupart des dopants sont ionisés et la position du niveau de Fermi est donnée par :

$$E_F = E_C - k_B T \ln \left( \frac{N_C}{N_D} \right) \text{ pour un dopage de type n} \quad (\text{I.10})$$

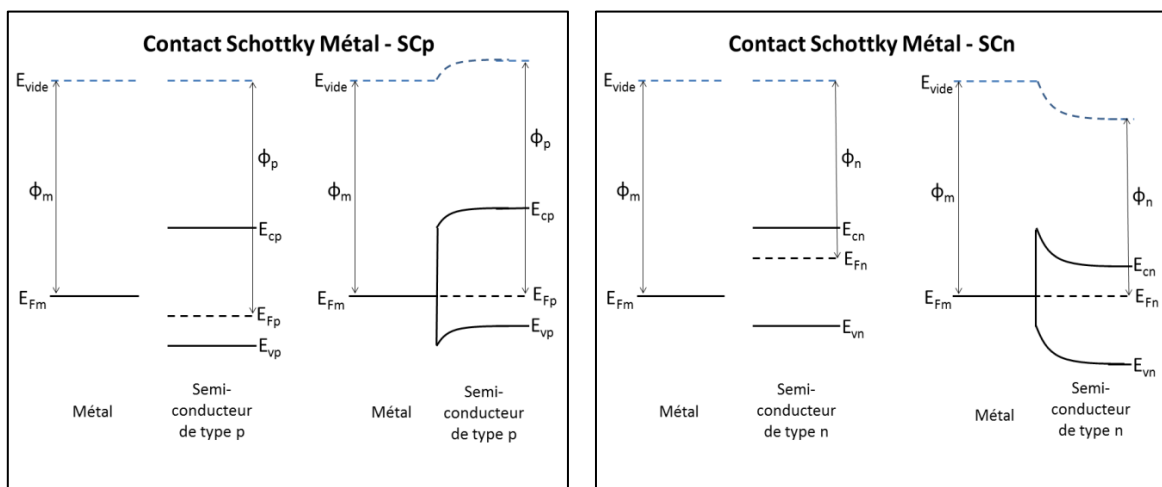
$$E_F = E_V + k_B T \ln \left( \frac{N_V}{N_A} \right) \text{ pour un dopage de type p} \quad (\text{I.11})$$

où  $N_A$  et  $N_D$  sont respectivement les concentrations en dopant accepteurs et donneurs.

Des concentrations en dopant très élevées approchent donc le niveau de Fermi au bord de la bande de transport ( $E_C$  ou  $E_V$ ) et lorsque la différence entre la bande de transport et le niveau de Fermi devient inférieure à  $2k_B T$  un comportement métallique peut être observé. De plus, l'approximation de Boltzman pour la distribution de Fermi Dirac n'est plus valide, on parle alors de semi-conducteurs dégénérés. A très haute température, la contribution des porteurs générés thermiquement domine par rapport à la contribution des atomes de dopant et la résistance décroît alors exponentiellement avec la température.

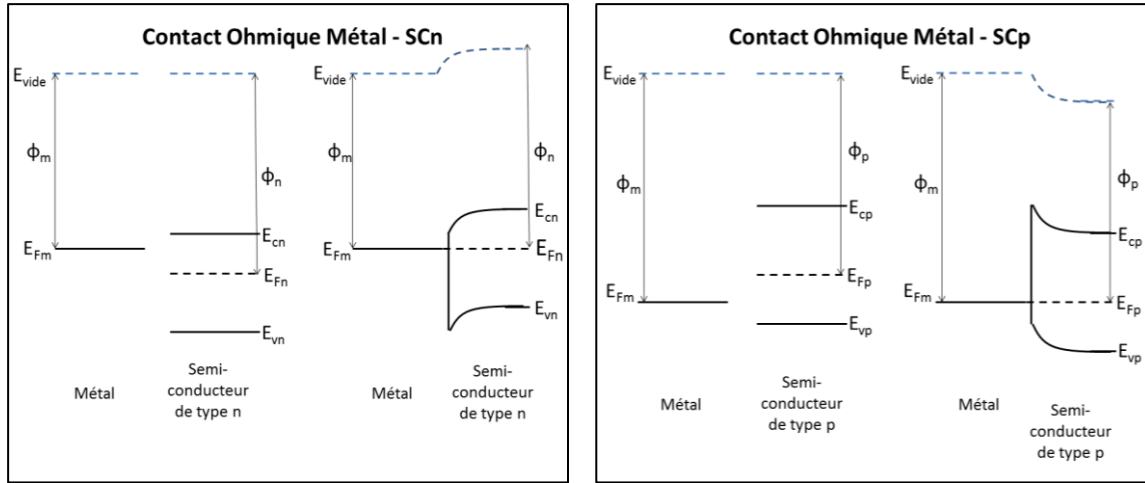
### I.1.c. Jonction Semi-conducteur/Métal

Lorsque deux matériaux sont en contact, un échange des porteurs de charge se produit à travers la jonction et se traduit par l'alignement des niveaux de Fermi. Si on considère un métal qui a un travail de sortie  $\phi_m$  et un semi-conducteur de type n qui a un travail de sortie  $\phi_n$  tel que  $\phi_m > \phi_n$ , on aura une barrière de type Schottky. Le niveau d'énergie de la bande de conduction à l'interface est plus haut que dans le volume du semi-conducteur. De façon identique, si  $\phi_m < \phi_p$ , on aura un contact redresseur. La Figure I-3 illustre la formation d'un contact Schottky avec un semi-conducteur de type p et un semi-conducteur de type n.



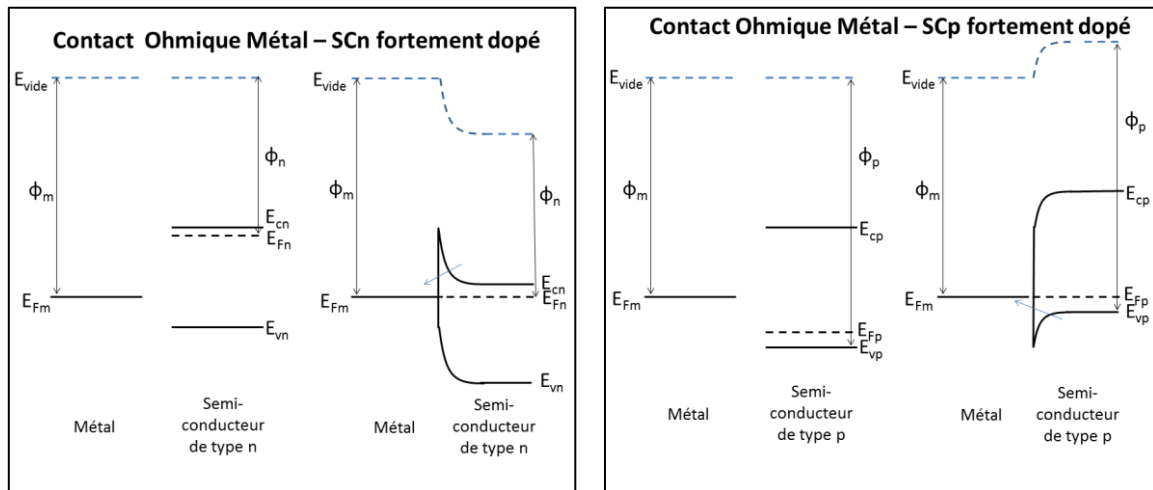
**Figure I-3 : Contact Métal/Semi-Conducteur de type Schottky.**

Dans le cas opposé, on dit que le contact est ohmique. Il y a deux manières de fabriquer un contact ohmique. Tout d'abord si  $\phi_m < \phi_n$  dans le cas d'un semi-conducteur de type n ou si  $\phi_m > \phi_p$  dans le cas d'un semi-conducteur de type p, les porteurs majoritaires circulent facilement dans les deux cas puisque la bande de transport se courbe favorablement comme le montre la Figure I-4. Par conséquent, la résistance de contact est faible.



**Figure I-4 : Contact Métal/Semi-conducteur ohmique.**

L'autre possibilité est de doper le semi-conducteur pour que la zone de déplétion soit tellement fine (inférieure à 25-50 Angström) que les porteurs puissent la traverser par effet tunnel comme l'illustre la Figure I-5. Ceci est en fait facilement réalisable et est la méthode la plus couramment utilisée pour fabriquer des contacts ohmiques dans des dispositifs.



**Figure I-5 : Contact ohmique Métal/Semi-conducteur par effet tunnel.**

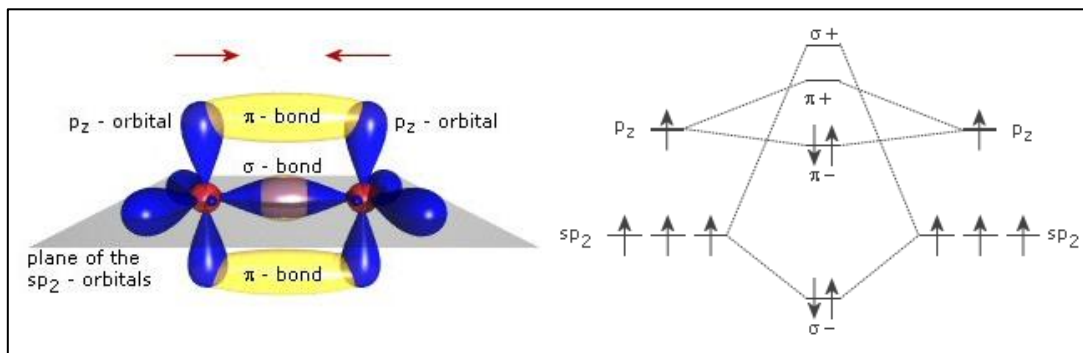
## **I.2. L'électronique organique**

### **I.2.a. Les semi-conducteurs organiques**

La plupart des semi-conducteurs utilisés actuellement sont des matériaux inorganiques cristallins tels que le silicium monocristallin. Malgré les avantages de ces semi-conducteurs inorganiques monocristallins tels qu'une forte mobilité des porteurs de charge à température ambiante (plus de 1000 cm<sup>2</sup>/(Vs) pour le silicium monocristallin) et une bonne stabilité, ces matériaux sont coûteux et donc inadaptés à la fabrication de dispositifs bas coût sur de

grandes surfaces. A titre d'exemple, les cellules solaires à base de silicium sont chères et demandent beaucoup d'énergie pour leur fabrication ce qui augmente considérablement le temps de retour sur investissement (financiers et énergétiques). Actuellement, le temps de retour énergétique est estimé à 1,3 et 1,5 ans pour les modules à base de silicium mono et polycristallin [1].

Les semi-conducteurs organiques sont basés sur les propriétés uniques de l'atome de carbone. Il convient donc de détailler ses caractéristiques et son rôle dans un système conjugué conducteur. La création de liaisons covalentes avec d'autres atomes entraîne pour l'atome de carbone la fusion des orbitales atomiques 2s avec les orbitales atomiques 2p. Trois formes d'hybridation peuvent survenir :  $sp^1$  (diamant, polyéthylène),  $sp^2$  (éthylène, benzène),  $sp^3$  (acétylène). Celle qui nous intéresse est l'hybridation  $sp^2$  formant des liaisons doubles entre les atomes de carbones qui constituent l'ossature des systèmes conjugués. L'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales : les orbitales  $sp^2$  formant par recouvrement axial les liaisons  $\sigma$  entre les atomes de carbones, et les orbitales  $p_z$  perpendiculaires au plan des orbitales  $sp^2$  formant la liaison  $\pi$  (Figure I-6).



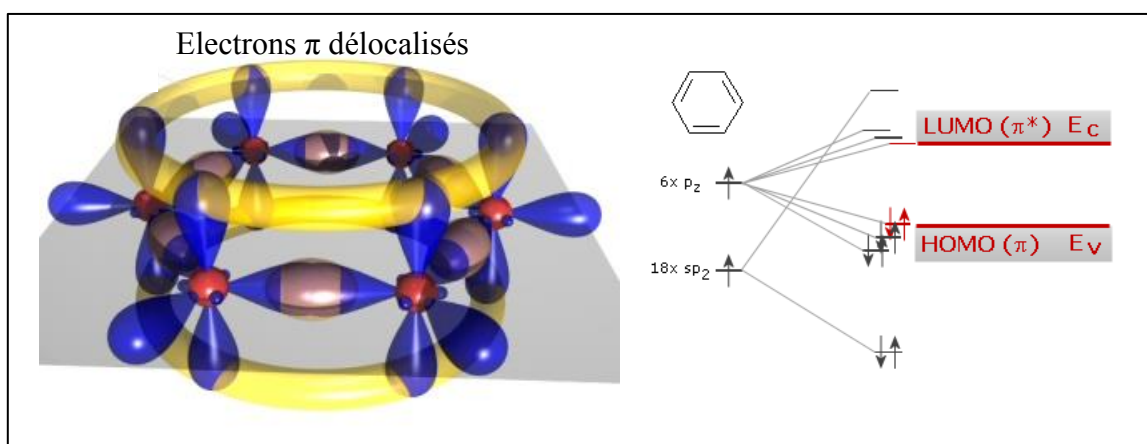
**Figure I-6 : Orbitales et liaisons de deux atomes de carbone hybridés  $sp^2$ .**

L'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire liante  $\pi^-$  et l'antiliante  $\pi^+$  est plus petit que  $\sigma^--\sigma^+$  car les recouvrements latéraux (liaisons  $\pi$ ) sont plus faibles que les recouvrements axiaux (liaisons  $\sigma$ ). Les faibles différences d'énergie entre la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) conduit à une forte absorption proche ou dans la gamme du visible et à des propriétés semi-conductrices. Par ailleurs, l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie contribue à la diminution du 'gap' entre le niveau HOMO et le niveau LUMO en diminuant l'écart énergétique entre les liaisons  $\pi^-$  liantes et les  $\pi^+$  antiliantes. On peut aussi considérer que dans un matériau organique chaque molécule est séparée des suivantes par un niveau d'énergie. Ainsi le chevauchement

des niveaux d'énergie LUMO entre eux d'une part, et les niveaux d'énergie HOMO entre eux d'autre part, fait apparaître la notion de 'bande'.

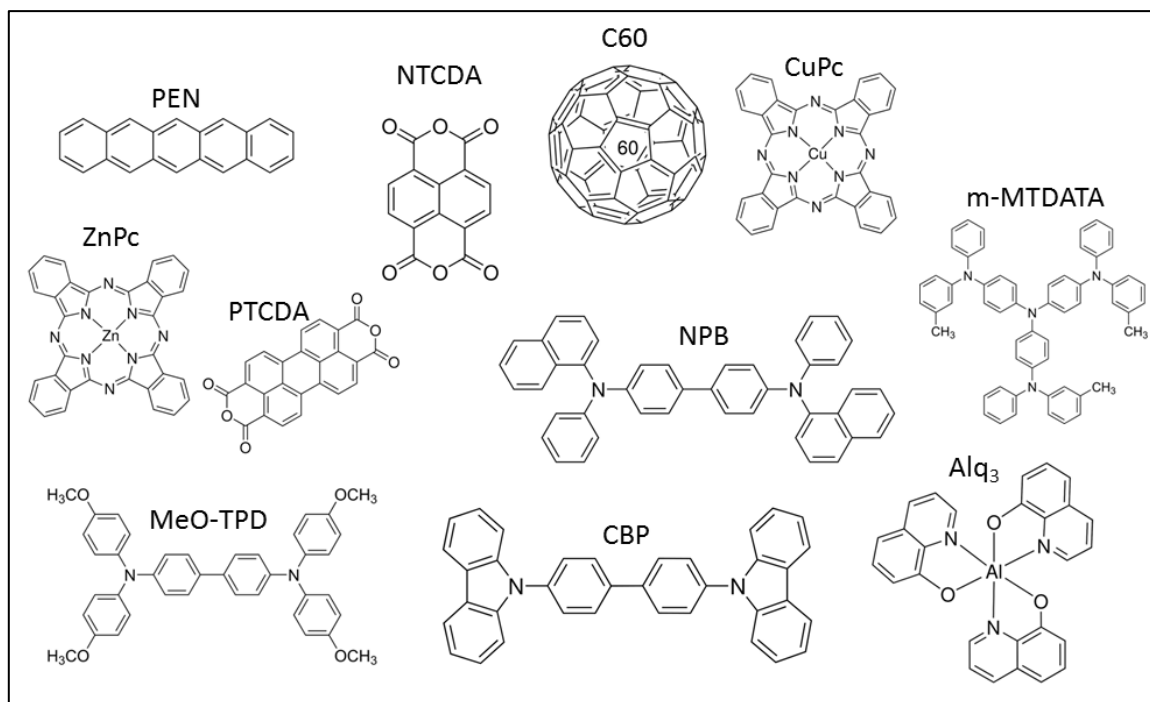
### *1.2.a.i. Petites molécules*

Si les atomes de carbone hybridés  $sp^2$  forment des molécules (typiquement des unités à base de cycles benzéniques), les liaisons  $\pi$  deviennent délocalisées et forment des systèmes  $\pi$  étendus à la molécule comme l'illustre la Figure I-7. La bande interdite entre les états vides et occupés dans ces systèmes  $\pi$  devient alors plus petite lorsque la délocalisation augmente ce qui conduit à une absorption et une fluorescence dans le visible.



**Figure I-7 : Schéma d'un cycle benzénique et son diagramme énergétique.**

Ces molécules peuvent être préparées sous forme de monocristaux moléculaires. Grâce au fort couplage du système  $\pi$  de ces molécules dans ces cristaux, elles présentent des propriétés de transport remarquables dans leur forme purifiée, incluant des transports de bande jusqu'à la température ambiante avec des mobilités de 1 à 10  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ . La plupart des molécules peuvent aussi être facilement déposées par sublimation sous vide pour former des films polycristallins (transport par sauts avec des mobilités de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  à 300K) ou amorphes (transport par sauts avec des mobilités de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  à 300K). La Figure I-8 montre la structure chimique des principales molécules semi-conductrices organiques utilisées dans le domaine.



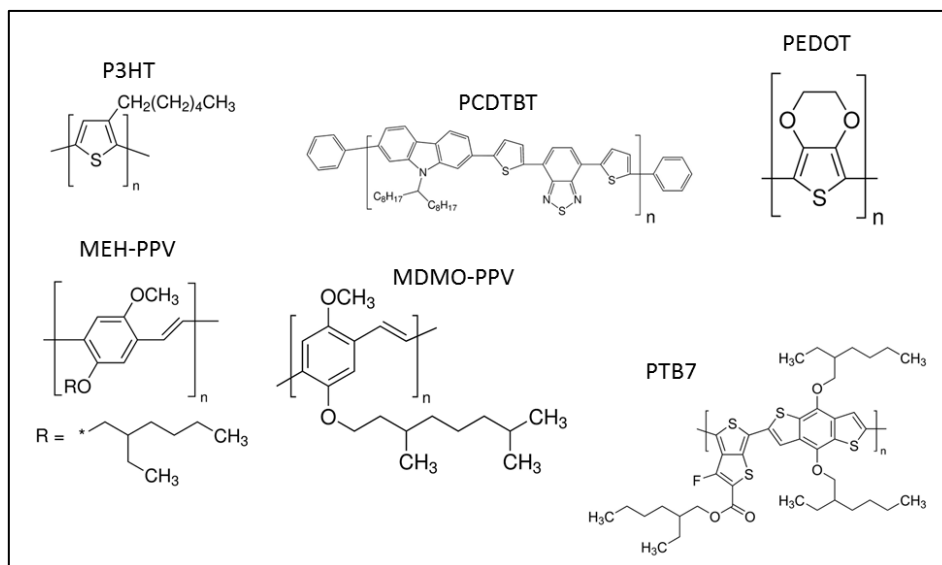
**Figure I-8 : Exemples de molécules organiques semi-conductrices.**

### *1.2.a.ii. Polymères*

Dans le cas des polymères, la chaîne carbonée est longue et les liaisons  $\pi$  deviennent délocalisées le long de cette chaîne pour former un système électronique à une dimension. La bande unidimensionnelle qui en résulte a une largeur de bande considérable (de l'ordre de quelques eV), c'est-à-dire que nous avons un semi-conducteur 1D avec une bande de valence remplie venant des HOMOs et une bande de conduction vide venant des LUMOs. Les propriétés de transport de tels polymères sont généralement déterminées par des défauts dans la chaîne 1D ou par des sauts d'une chaîne à l'autre. Par conséquent, on n'observe pas un transport par bande mais par sauts activé thermiquement. Ce processus de transport de charges est complexe et constitue l'explication de la mobilité plus faible des matériaux organiques comparés aux semi-conducteurs classiques. En effet, on peut distinguer deux types de conduction. D'une part la conduction le long de la chaîne conjuguée et d'autre part le transport entre chaînes de polymère (conduction interchaîne). Ce dernier est issu du chevauchement des orbitales  $p_z$  de 2 chaînes voisines. Par conséquent ce type de saut demande une énergie d'activation plus importante. La Figure I-9 montre la structure chimique de quelques polymères semi-conducteurs.

En résumé, les semi-conducteurs organiques peuvent donc être séparés en deux catégories : les petites molécules généralement déposées par évaporation sous vide d'une

poudre de matériau, et les polymères solubilisés et déposés par voie liquide (spin coating, doctor blade, printing).



**Figure I-9 : Exemples de polymères semi-conducteurs.**

## **I.2.b. Les composants électroniques organiques**

### *I.2.b.i. OLED*

Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), dans lesquelles des semi-conducteurs organiques sont utilisés pour émettre de la lumière en réponse à un courant électrique, ont beaucoup attiré l'attention et ont su faire leurs preuves puisqu'elles sont actuellement commercialisées et utilisées dans diverses applications telles que les télévisions (Figure I-10-a), les écrans d'ordinateur ou encore les téléphones portables. Une OLED fonctionne sans rétroéclairage ce qui permet d'obtenir des niveaux de gris plus profonds et un meilleur contraste que les écrans LCD. De plus, cette technologie permet la fabrication de dispositifs potentiellement bon marché, ultra minces, flexibles ou encore transparents à l'état éteint. Cependant, ce type de dispositif nécessite encore certaines améliorations afin de diminuer le coût actuel et d'augmenter la durée de vie ainsi que l'efficacité en particulier pour les OLEDs bleues [2]. Une autre voie de recherche actuelle porte sur le développement d'OLEDs pour l'éclairage et donc sur l'obtention d'une lumière blanche [3–5].

### *I.2.b.ii. Les cellules solaire organiques*

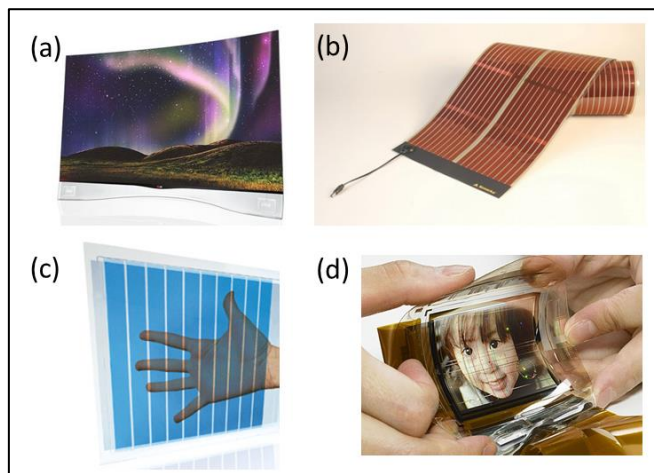
La deuxième technologie principale utilisant des semi-conducteurs organiques est la cellule photovoltaïque organique. Elle est typiquement composée d'une couche active



organique, qui sous l'effet d'une excitation par une lumière incidente, permet la génération d'un courant. Comme pour les OLEDs, l'utilisation de semi-conducteurs organiques à la place des semi-conducteurs inorganiques conventionnels utilisés dans les cellules solaires offrent plusieurs opportunités telles que la flexibilité (Figure I-10-b), la semi-transparence (Figure I-10-c) et un coût moins onéreux. Cette technologie sera développée plus en détail ultérieurement.

### *1.2.b.iii. Transistor organique à effet de champ*

Des transistors organiques à effet de champ OFET ont également été développés pour fabriquer des appareils électroniques bon marché, flexibles, de grandes tailles ou encore biodégradables [6]. Ils utilisent un canal à base de semi-conducteurs organiques déposés par évaporation sous vide ou par voie liquide. Combinés aux OLEDs, ces transistors permettent notamment la conception d'écrans organiques flexibles (Figure I-10-d) pouvant trouver un intérêt dans le marché des téléphones portables, des papiers électroniques ou d'autres applications électroniques.



**Figure I-10 : Applications de l'électronique organique en image. (a) Télévision OLED 3D de 55'' commercialisée (LG), (b) Cellule solaire polymère flexible (Konarka), (c) Cellule solaire organique semi-transparente (Heliateg), (d) Ecran OLED flexible utilisant des transistors organiques (Sony).**

### *1.2.b.iv. Nouvelles applications des semi-conducteurs organiques*

D'autres applications à un stade de recherche un peu moins avancé ont récemment été envisagées. C'est le cas des mémoires organiques non volatiles (conservant les données stockées lorsque le dispositif est hors tension) à base de matériaux organiques [7–9]. Ces dispositifs sont à base de matériaux possédant deux états métastables interchangeables par une



excitation électrique. Les polymères ferroélectriques sont particulièrement intéressants pour ce type d'application [10,11].

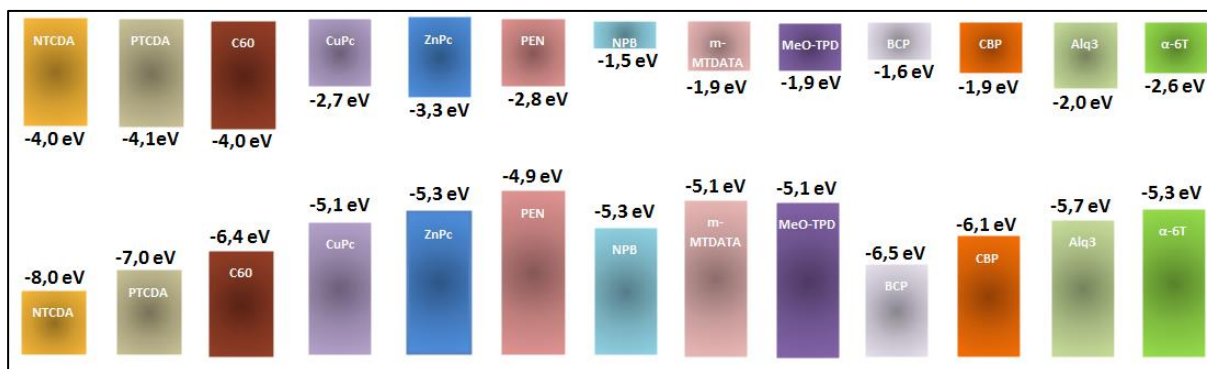
La thermoélectricité est une technologie permettant de convertir un flux thermique en électricité ou inversement. Ces systèmes connus depuis très longtemps peinent à se développer à grande échelle notamment à cause des matériaux rares, coûteux et toxiques qu'ils nécessitent. Récemment, un papier paru dans Nature Materials a marqué une nouvelle tendance dans ce domaine en prouvant qu'un polymère conducteur bien connu, le PEDOT:PSS, pouvait présenter des propriétés thermoélectriques s'approchant des matériaux conventionnellement utilisés en jouant sur son état de dopage [12]. D'autres polymères, petites molécules et matériaux hybrides organiques/inorganiques ont aussi été étudiés. Cette technologie sera développée plus en détail ultérieurement.

### **I.2.c. Intérêt du dopage de couches organiques**

Afin d'améliorer l'injection des charges, les OLEDs contiennent des couches de transport entre la couche émissive et les électrodes. Lorsque ces couches sont non dopées, la concentration en porteurs est faible, ce qui aboutit à des pertes ohmiques et le champ nécessaire pour conduire le courant est plus élevé. Les couches dopées mènent à des zones de charge d'espace très étroites au niveau des contacts, assez fines pour que les porteurs puissent les traverser. Il est alors possible de réaliser des contacts ohmiques même s'il y a une importante barrière énergétique entre la couche de transport et le contact. Ceci est très avantageux puisque dans les OLEDs avec des couches de transport non dopées, l'optimisation des barrières demandent des efforts supplémentaires et/ou l'utilisation de métaux instables à faible travail de sortie. Par conséquent, les OLEDs utilisant des couches de transport dopées sont beaucoup plus flexibles en termes de choix des matériaux dont une partie est cataloguée sur la Figure I-11.

Le dopage est aussi très avantageux dans la cellule solaire organique. En effet, un certain nombre de problèmes peuvent être améliorés grâce à l'utilisation de couches dopées. Tout d'abord des couches dopées jouant le rôle de fenêtres optiques peuvent être optimisées en réglant les épaisseurs afin de placer le champ optique maximal proche de la couche absorbante et convertir un maximum de photons. De plus, un dopage efficace peut favoriser l'obtention d'un contact ohmique primordial dans les cellules solaires opérant à très basse tension où une quelconque chute de tension entraîne une décroissance considérable des

performances. Enfin, le dopage joue un rôle crucial dans l'obtention de couches de recombinaison de charges dans le cas des structures dite « tandem » de cellules empilées.



**Figure I-11 : Niveaux d'énergie de molécules semi-conductrices utilisées dans la fabrication de dispositifs électroniques organiques [13,14].**

Enfin le dopage présente un intérêt pour la thermoélectricité. Il permet en effet de faire varier à la fois la conductivité électrique du matériau et son pouvoir thermoélectrique ce qui permet d'optimiser le facteur de puissance relativement facilement.

### **I.3. Dopage de semi-conducteurs organiques**

#### **I.3.a. Transport dans les semi-conducteurs organiques**

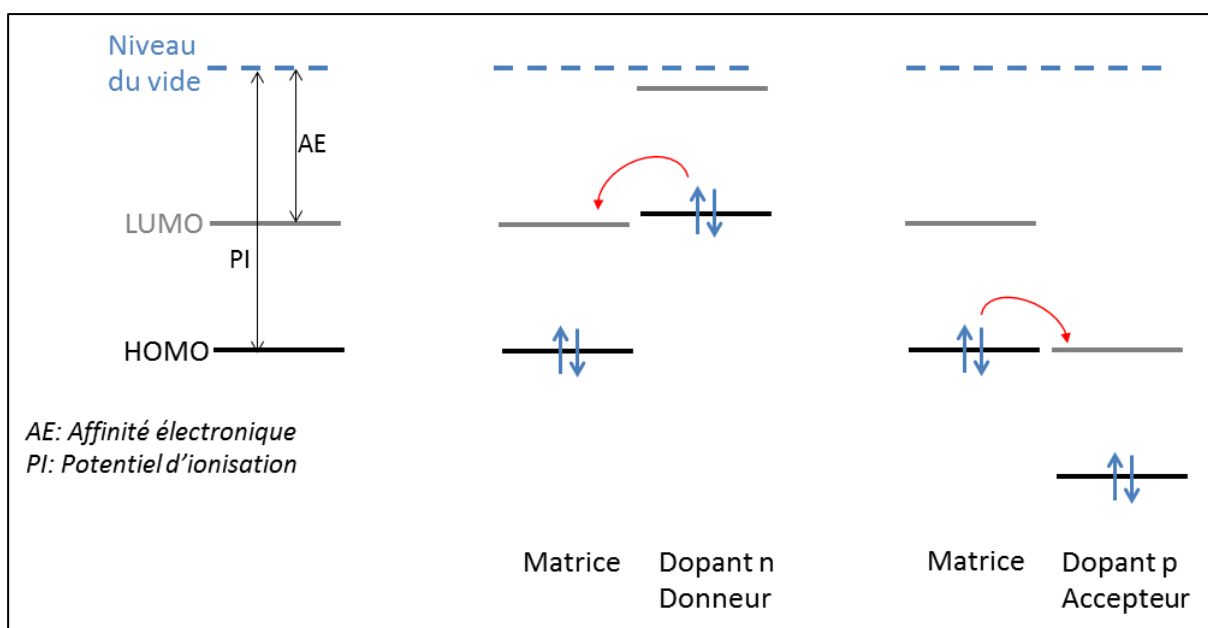
##### **I.3.a.i. Mécanisme de dopage**

En général, les semi-conducteurs sont fabriqués sous leur forme non dopée. Cependant, un dopage stable et contrôlé est souvent nécessaire pour la réalisation efficace de nombreux dispositifs à base de semi-conducteurs organiques. Lorsque l'on parvient à déplacer le niveau de Fermi vers l'état de transport, cela peut réduire les pertes ohmiques et faciliter l'injection des charges au niveau des contacts. Un semi-conducteur organique est dit de type n si on peut y injecter des électrons plus facilement que des trous. Il est de type p dans le cas contraire. Pour les deux types de dopage n et p, la conductivité peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeurs, bien au-dessus de la conductivité intrinsèque du matériau pur ou de la conductivité arbitraire causée par les impuretés.

Le dopage des semi-conducteurs organiques relève d'un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. La principale différence réside dans la grande faculté de déformation des semi-conducteurs organiques. En effet, un solide moléculaire est constitué d'un grand nombre de molécules où les interactions inter-moléculaires faibles de type Van der

Waals sont prépondérantes dans les propriétés électroniques et mécaniques à la différence des semi-conducteurs inorganiques où les atomes sont liés entre eux par des liaisons covalentes fortes. Les réseaux cristallins minéraux sont alors décrits par des modèles de bandes rigides. Ces différences (propriétés mécaniques, structure de bande et transport de charges) doivent être considérées pour une compréhension détaillée des phénomènes, ce qui est essentiel pour synthétiser de nouveaux matériaux et améliorer les performances des dispositifs. Toutefois, une description théorique adéquate du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques est encore un challenge.

Dans le cas des matériaux organiques, un matériau est ajouté en faible quantité dans une matrice d'un autre matériau, et va soit donner des électrons à l'état LUMO (dopage de type n), soit retirer des électrons de la HOMO et ainsi générer des trous (dopage de type p) comme l'illustre la Figure I-12. La position par rapport au vide du niveau haut de la bande de valence (HOMO) de la molécule correspond à l'énergie d'oxydation ou potentiel d'ionisation (PI). La position du bas de la bande de valence (LUMO) correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, i.e. l'affinité électronique (AE).



**Figure I-12 : Principe de base du dopage de semi-conducteurs organiques.**

### *1.3.a.ii. Schéma de bande*

Comme nous l'avons signalé précédemment, la différence majeure entre les semi-conducteurs organiques et les semi-conducteurs inorganiques concerne l'absence d'un réseau d'atomes liés par des liaisons covalentes ; les molécules organiques interagissent par des

liaisons plus faibles de type Van der Waals. Par conséquent les semi-conducteurs organiques sont en général amorphes ou polycristallins (absence d'ordre à longue distance) et ont une constante diélectrique plus faible ( $\epsilon$  entre 3 à 5) que les semi-conducteurs inorganiques ( $\epsilon$  entre 10 et 15). Cette plus faible constante diélectrique diminue le blindage des charges et augmente donc leurs interactions coulombiennes comparées aux semi-conducteurs conventionnels.

Notons donc tout d'abord qu'un des avantages des faibles interactions intermoléculaires et du désordre est que le matériau est moins sensible aux impuretés et aux défauts de structure que les semi-conducteurs conventionnels. En conséquence, le dopage intentionnel des semi-conducteurs organiques peut être beaucoup plus important.

De plus, toujours à cause de la faiblesse de ces forces intermoléculaires, les bandes de transport dans les cristaux organiques moléculaires sont beaucoup plus étroites, et leur structure de bande est facilement coupée par le désordre ce qui casse la symétrie translationnelle et donc empêche le transport de bande. Ceci entraîne la formation d'états localisés dans les queues de la bande de valence et de la bande de conduction séparant ainsi les deux bandes par un gap de mobilité  $E_c - E_v$ .

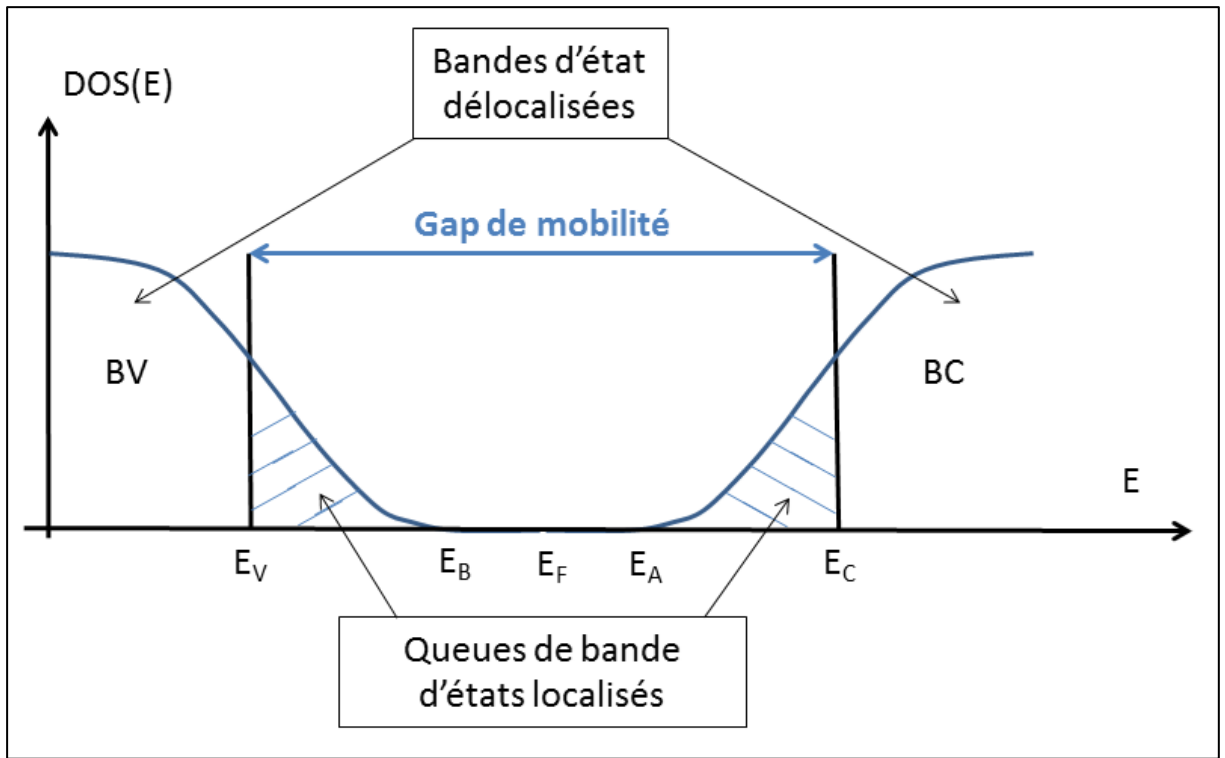
Par ailleurs, lorsqu'un électron ou un trou est inséré dans un solide (dopage, impuretés), les atomes environnants vont subir des forces coulombiennes attractives ou répulsives entraînant la polarisation du milieu. Ces interactions sont particulièrement importantes dans les semi-conducteurs organiques. La charge introduite va alors s'entourer de charges opposées et former une quasi-particule moins mobile appelé polaron. En définitive ce couplage conduit toujours à abaisser l'énergie de l'électron. Il est piégé dans un puits de potentiel ce qui provoque la localisation de la charge dans le réseau déformé et diminue sa mobilité par rapport à une configuration où la déformation du milieu serait inexistante. Au même titre que les états localisés liés au désordre, ces états polaroniques se situent dans les queues de bandes. Ce type de considération a été introduit par Mott, Cohen, Fritzsche et Ooshinsky dans le modèle appelé Mott- CFO schématisé dans la Figure I-13.

Alors que pour les semi-conducteurs inorganiques, la DOS est approximée par une fonction racine carrée près du bord de bande, on suppose généralement que la distribution est gaussienne pour les semi-conducteurs organiques et prend en compte l'élargissement des niveaux d'énergie à cause du désordre et des interactions ou orientation inter et intra

moléculaire entraînant l'apparition d'une queue de bande. La DOS des semi-conducteurs organiques peut alors être modélisée par l'équation suivante [15] :

$$DOS(E) = \frac{n_H}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} e^{-\frac{(E-E_G)^2}{2\sigma_G^2}} \quad (I.12)$$

Avec  $E_G$  la position du maximum de la distribution,  $\sigma_G$  l'écart type qui mesure la largeur de la distribution gaussienne et  $n_H$  la densité de molécules de la matrice ( $n_H$  pour Host).



**Figure I-13 : Modèle de bande de Mott-CFO.**

En reprenant, l'équation (I.1) et en utilisant l'approximation de Boltzmann pour la distribution de Fermi Dirac, on peut calculer les densités de porteurs de charge :

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} DOS(E) \cdot f_B(E, T) dE \quad (I.13)$$

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n_H}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} e^{-\frac{(E-E_G)^2}{2\sigma_G^2}} \cdot e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} dE \quad (I.14)$$

Le calcul de cette intégrale (en s'aidant d'un changement de variable  $x=E-E_G$ ) aboutit à :

$$n_e = n_H e^{-\frac{\left(E_G - \frac{\sigma_G^2}{2k_B T}\right) - E_F}{k_B T}} \quad (I.15)$$

Et

$$n_h = n_H e^{-\frac{E_F - \left(E_G + \frac{\sigma_G^2}{2k_B T}\right)}{k_B T}} \quad (I.16)$$

Rappelons les équations (I.5) et (I.6) pour les semi-conducteurs inorganiques :

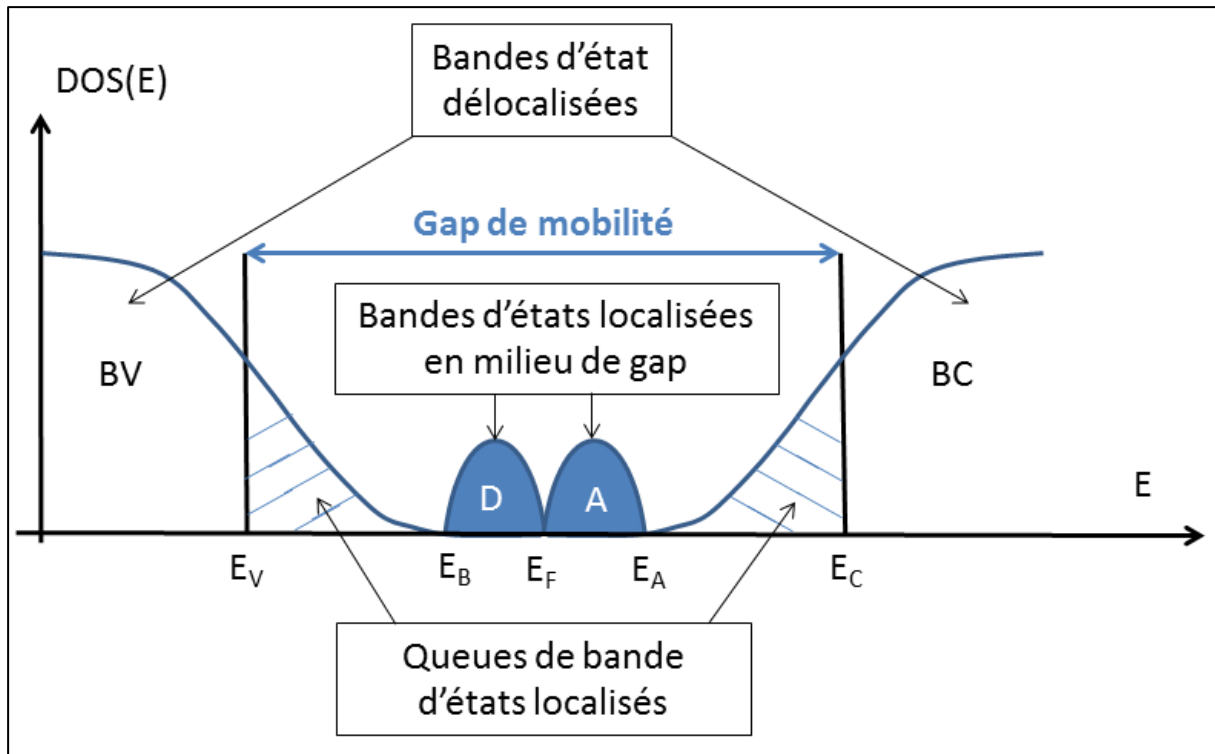
$$n_e = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \quad (I.5)$$

$$n_h = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \quad (I.6)$$

On remarque que les facteurs  $N_C$  et  $N_V$  sont remplacés par la densité de molécules de la matrice  $n_H$  et que le niveau d'énergie de la bande de transport est remplacé par un terme qui dépend de la position du maximum  $E_G$  et de la largeur  $\sigma_G$  de la distribution gaussienne.

Si  $E_F$  est proche de  $E_G$  et donc si  $f_B$  et la DOS se chevauchent, l'approximation de Boltzmann n'est plus valide. Il faut alors résoudre  $n_e$  et  $n_h$  numériquement en utilisant la distribution de Fermi Dirac  $f_{FD}$ .

Par ailleurs, la présence des nombreux défauts (liaisons pendantes et bouts de chaîne) présents dans les semi-conducteurs organiques doit être prise en compte. En effet, ces défauts entraînent la formation d'états localisés en milieu de bande interdite associés à la répulsion électronique (modèle de Mott et Davis). Cette bande de défauts peut être séparée en deux bandes, une bande donneur D et une bande accepteur A (bande de Hubbard) comme illustré sur la Figure I-14 [16].



**Figure I-14 : Modèle de bande de Mott et Davis.**

En définitive, les mécanismes de transport dans les semi-conducteurs organiques dépendent de la nature des états impliqués dans la conduction. Ils peuvent correspondre à des états délocalisés des bandes de valence et de conduction (bande HOMO et LUMO en liaison forte), des états localisés associés au désordre, des états localisés au voisinage du niveau de Fermi (transport par saut ou par effet tunnel), des états polaroniques avec localisation des porteurs dans des puits dont la profondeur dépend de l'aptitude du réseau à se déformer. La nature des états impliqués dans le transport dépend donc essentiellement de la position du niveau de Fermi et donc du taux de dopage.

### *1.3.a.iii. Conduction dans les bandes d'états délocalisés*

Si on suppose que le semi-conducteur est exempt de défauts à l'origine de nombreux états localisés profonds dans le gap, et que les queues de bandes ont une faible densité (faible désordre) alors la seule conduction possible concerne les états délocalisés. La conductivité suit alors la loi classique pour les semi-conducteurs :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad (\text{I.17})$$

Lorsque le niveau de Fermi se déplace jusque dans la bande de conduction (fort dopage par exemple) alors le matériau est dégénéré et sa conductivité devient métallique.

Cependant, compte tenu des propriétés des semi-conducteurs organiques (valeur de mobilité, faible interaction de Van der Waals, faible intégrale de recouvrement), la conduction dans ces bandes d'états délocalisés n'est guère envisageable.

#### *1.3.a.iv. Conduction dans les bandes d'états localisés*

Pour un semi-conducteur non dégénéré (faiblement dopé), c'est-à-dire lorsque le niveau de Fermi se trouve en-dessous des queues de bandes, la conduction s'effectue dans le régime des queues de bandes. Pour faire circuler un courant à travers le dispositif, les porteurs de charge piégés dans les états localisés doivent s'échapper de ces sites. La conduction ne peut avoir lieu que par des sauts thermiquement activés : lors du passage d'un site localisé à un autre, chaque porteur reçoit de l'énergie de la part d'un phonon.

Une caractéristique attribuée au transport par saut est donc sa dépendance en température. Alors que dans les semi-conducteurs conventionnels, la mobilité décroît à haute température à cause de la diffusion des charges dans les vibrations du réseau, pour les semi-conducteurs organiques, la probabilité de saut et donc la mobilité augmentent avec la température. Généralement cette conductivité est activée thermiquement. La conductivité correspond à des sauts (d'énergie d'activation  $U$ ) de porteurs localisés en queue de bande (En  $E_A$  ou  $E_B$  du gap de mobilité) et suit une loi de type [17].

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\frac{E_A - E_F + U}{k_B T}} \quad (\text{I.18})$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\sigma_1$  ( $\ll \sigma_0$  associée aux bandes d'états délocalisés) est la conductivité maximale théorique et  $U$  est la barrière d'énergie qui sépare les états localisés.

Dans un semi-conducteur dégénéré contenant une très forte concentration en défauts (impuretés, dopants, liaisons pendantes) et donc une forte densité d'états localisés dans le gap, le transport peut alors directement s'effectuer dans cette bande autour du niveau de Fermi par saut d'un état occupé vers un état vide grâce à la contribution d'un phonon. Ce cas correspond



à une conduction dans le régime des états localisés profonds [17]. Le transport est supposé s'effectuer entre deux niveaux localisés séparés énergétiquement l'un de l'autre de  $\Delta E$ .

Si l'énergie d'activation thermique  $k_B T$  est assez grande devant  $\Delta E$ , le porteur a suffisamment d'énergie pour passer sur le niveau vide du plus proche voisin (régime HNN : Hopping to Nearest Neighbor). La conductivité est alors donnée par la loi:

$$\sigma = \sigma_2 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (\text{I.19})$$

Par contre si  $k_B T$  est faible, le porteur ne peut sauter que sur les niveaux énergétiquement proches. Le saut se produit vers l'état qui met en jeu la moindre énergie quelle que soit la position finale. Un saut entre deux sites très éloignés mais de niveaux énergétiques très proches pourrait être plus probable qu'un saut entre deux sites très proches mais d'énergies très différentes. Cette théorie appelée Variable Range Hopping (VRH) a été introduite par Mott en 1969 [18]. Les propriétés de transport des semi-conducteurs organiques peuvent être généralement bien décrites par la théorie VRH et la conductivité s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_3 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (\text{I.20})$$

Où  $T_0$  est la température caractéristique de Mott. Cette température est une mesure indirecte de la densité de centres participant à la conduction par saut et est la signature du VRH. La formule de Mott peut être généralisée à un espace à  $n$  dimensions sous la forme :

$$\sigma \propto e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/(n+1)}} \quad (\text{I.21})$$

Où  $n$  est la dimensionnalité du système. Dans ce paragraphe nous n'avons pas considéré la relaxation éventuelle du réseau pouvant conduire à un polaron très localisé (peu mobile). Le transport par polaron sera étudié dans le chapitre suivant pour rendre compte des propriétés de transport dans les matériaux organiques faiblement dopés.

### **I.3.b. Etat de l'art**

#### *I.3.b.i. Dopage de type p*

Le premier dopage de type p d'un semi-conducteur organique a été effectué par Akamatu en 1954 en dopant du pérylène par du brome [19]. D'autres halogènes ont ensuite été utilisés comme accepteurs pour effectuer des dopages de type p. Notons que l'oxygène provoque également un dopage de type p.

Le premier dopage de type p utilisant un semi-conducteur organique comme dopant a été montré par Kearns en 1960 [20]. Un dopant moléculaire de type p doit être un accepteur d'électrons puissant avec un niveau LUMO assez bas. Ils contiennent typiquement du fluor, l'élément le plus électronégatif.

D'importants travaux ont été réalisés par le groupe de Karl Leo qui a systématiquement étudié la physique des dopages moléculaires de semi-conducteurs organiques pendant plusieurs années [21,22]. En particulier, ils sont parvenus à utiliser des couches de transport dopées dans des OLEDs et des cellules solaires organiques. Les phthalocyanines représentent un modèle pour le dopage de type p puisqu'elles sont connues pour être des semi-conducteurs organiques stables et ont une HOMO relativement haute. Il est donc assez aisé de trouver un accepteur qui provoquera la génération de trous mobiles dans la matrice. Les phthalocyanines ont été dopées en y ajoutant des molécules organiques acceptrices telles que l'orthochloranil [20], le tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) ou le dicyano-dichloroquinone (DDQ) [23] et plus largement par le F<sub>4</sub>-TCNQ qui représente aujourd'hui le dopant de type p de référence comme le montre clairement le Tableau I-1. Ce tableau résume les différents dopages ayant été publiés dans la littérature ainsi que les conductivités électriques mesurées pour un certain ratio molaire  $N_D/N_M$  où  $N_D$  représente le nombre de molécules de dopant et  $N_M$  le nombre de molécules de la matrice.

Récemment, des oxydes de métaux lourds comme le WO<sub>3</sub> ou le MoO<sub>3</sub> ont attiré l'attention car ces oxydes sont moins diffusifs et sont capables de doper des matériaux présentant une HOMO assez basse (jusqu'à 6 eV).

**Tableau I-1 : Différents dopages de type p ayant été étudiés et publiés (se référer à la liste des abréviations pour le nom complet des molécules)**

Matrice	Dopant	Conductivité (S/cm)	Ratio molaire $N_D/N_M$ (%)	Réf.
ZnPc	F <sub>4</sub> -TCNQ	10 <sup>-2</sup>	10	[24–27]
VOPc	F <sub>4</sub> -TCNQ	10 <sup>-3</sup>	2	[27,28]
$\alpha$ -NPD	F <sub>4</sub> -TCNQ			[29–31]
MeO-TPD	F <sub>4</sub> -TCNQ	2.10 <sup>-3</sup>	50	[32–34]
m-MTDATA	F <sub>4</sub> -TCNQ	10 <sup>-6</sup>	4	[35–38]
TDATA	F <sub>4</sub> -TCNQ			[39,40]
Pentacene	F <sub>4</sub> -TCNQ	10 <sup>-1</sup>	6	[41,42]
Pentacene	F <sub>6</sub> -TCNNQ	10 <sup>-1</sup>	2	[42]
BF-DPB	C <sub>60</sub> F <sub>36</sub>	3.10 <sup>-6</sup>	21	[43]
MeO-TPD	C <sub>60</sub> F <sub>36</sub>	3.10 <sup>-5</sup>	20	[43]
$\alpha$ -NPD	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6.10 <sup>-5</sup>	50	[44]
MeO-Spiro-TPD	F <sub>4</sub> -TCNQ	3,45.10 <sup>-5</sup>	33	[45]
Phthalocyanine	Orthochloranil	2.10 <sup>-2</sup>		[20]
PcNi	TCNQ	3.10 <sup>-5</sup>	30	[23]
PcNi	DDQ	10 <sup>-4</sup>	50	[23]
2-TNATA	F <sub>2</sub> -HCNQ			[46]
CBP	MoO <sub>3</sub>			[47–50]
TAPC	ReO <sub>3</sub>			[51]
TCTA	WO <sub>3</sub>			[52]
CBP	WO <sub>3</sub>			[52]
PEN	MoO <sub>3</sub>			[53–55]
2-TNATA	ReO <sub>3</sub>	2.10 <sup>-7</sup>	25	[56]
2-TNATA	MoO <sub>3</sub>	3,3.10 <sup>-8</sup>	25	[56]
2-TNATA	CuI	8.9.10 <sup>-9</sup>	25	[56]
$\alpha$ -NPD	MoO <sub>3</sub>			[49,57–59]
S-2CBP	MoO <sub>3</sub>			[60]
m-MTDATA	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			[61]
NPB	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			[61]
2-TNATA	ReO <sub>3</sub>	10 <sup>-6</sup>	25	[62,63]
C60	Alq3			[64]
PEN	Iodine	110		[65]
NPB	ReO <sub>3</sub>	7,5. 10 <sup>-6</sup>	15	[57,66,67]
TPD	SBCl <sub>5</sub>			[68]
NPB	CuI			[69]
$\alpha$ -6T	MoO <sub>2</sub>	8,9.10 <sup>-6</sup>	30	[70]
$\alpha$ -6T	MoO <sub>3</sub>	6,4.10 <sup>-6</sup>	30	[70]

*1.3.b.ii. Dopage de type n*

Alors que le dopage de type p est assez simple pour la plupart des matériaux intéressants (c'est-à-dire pour les matériaux utilisés dans les OLEDs et les OPVs dont une partie est répertoriée sur la Figure I-11), le dopage de type n se révèle être un challenge à cause de la position énergétique des orbitales nécessaires pour un dopant de type n. qui doit avoir un niveau HOMO assez haut afin de transférer un électron à la LUMO de la matrice. Ces matériaux sont donc instables à l'air et difficiles à synthétiser.

Le Tableau I-2 synthétise les travaux sur le dopage de type n par co-sublimation ayant été reportés dans la littérature. Le premier dopage de type n a été publié en 1990 où des métaux alcalins tels que le césium jouaient le rôle de donneur [71,72]. Ces dopants peuvent être introduits dans le film moléculaire par co-évaporation dans leur forme atomique mais sont plus couramment introduits par la décomposition de sels tels que LiF ou CsF à l'interface métal organique. Cependant, les métaux alcalins sont sujets à la diffusion à travers les couches organiques à cause de leur relativement faible rayon atomique, menant à une instabilité des dispositifs et à une décroissance du rendement. Ceci peut être corrigé par l'incorporation de couches tampons au détriment d'une plus grande complexité du dispositif et d'un rendement plus faible. De plus, le petit contre ion positif donneur, c'est-à-dire  $\text{Li}^+$ , a tendance à se trouver très proche de la molécule de la matrice. Ceci entraîne une interaction coulombienne entre la molécule dopée négativement et le cation alcalin menant à un large potentiel de piégeage pour l'électron donné, donc entravant la libération et le transport de la charge.

Il existe donc un besoin en molécules donneuses stables avec une faible énergie d'ionisation. Un dopant organique plus volumineux réduirait ou éliminerait la diffusion à travers la matrice et une plus grande distance moléculaire organique-organique minimiserait le piégeage coulombien des électrons venant des dopants ionisés. Cependant, les conditions énergétiques nécessaires pour un dopage de type n sont difficiles à obtenir et ont jusqu'à présent restreint le développement de donneurs efficaces et stables. L'affinité électronique (AE) des matériaux transporteurs d'électrons intéressants, comme l'Alq3, le BCP, CBP, ou même NTCDA peut être bien inférieure à 4 eV. Doper de type n ces matériaux, ce qui veut dire placer un électron sur la LUMO de la matrice, demande des dopants organiques avec un potentiel d'ionisation très faible. De tels matériaux sont facilement oxydés et sont instables à

l'air ambiant. Il aura donc fallu attendre l'an 2000 pour que le premier dopant organique de type n soit publié par Nollau [73].

Werner et al. ont ensuite décrit un processus in situ où le NTCA est dopé avec le donneur moléculaire pyronine B (PyB) produit par évaporation thermique d'un sel précurseur organique disponible commercialement, la pyronine B chloride [74].

**Tableau I-2 : Différents dopages de type n ayant été étudiés et publiés (se référer à la liste des abréviations pour le nom complet des molécules)**

Matrice	Dopant	Conductivité (S/cm)	Ratio molaire $N_D/N_M$ (%)	Réf.
Bphen	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	30	[75–78]
Alq3	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	33	[79–81]
C60	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	4,8	Bicouche	[82,83]
NTCDA	PyB	$2 \cdot 10^{-4}$	3	[74,84,85]
NTCDA	BEDT-TTF	$10^{-6}$	2	[73]
C60	AOB	0,6	51	[86–88]
NTCDA	AOB	$10^{-4}$	5	[87]
C60	DMBI-OH	5,3	65	[86]
C60	o-MeO-DMBI	5,5	14	[89]
Alq3	$\text{Li}_2\text{CO}_3$			[90]
PTCDA	$\text{Li}_2\text{CO}_3$			[91]
BCP	$\text{Li}_2\text{CO}_3$			[91]
PTCDA	Na	$9 \cdot 10^{-3}$	20	[92]
BCP	Li	$3 \cdot 10^{-5}$		[93]
HATNA-Cl6	NDN1(Novaled)	$9 \cdot 10^{-3}$	5	[94,95]
C60	$\text{Cr}_2(\text{hpp})_4$	4	5	[96]
C60	$\text{W}_2(\text{hpp})_4$	4	15	[96,97]
Alq3	Na			[98]
HATNA-Cl6	$\text{Cr}_2(\text{hpp})_4$	$6 \cdot 10^{-3}$	7	[94]
HATNA-Cl6	AOB	$2 \cdot 10^{-6}$	20	[94]
C60	LCV	$1,3 \cdot 10^{-2}$	4	[99]
BCP	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	$4 \cdot 10^{-7}$	50	[44]
PTCDI	PyB			[100]
C60	RhB	$3,6 \cdot 10^{-4}$	7	[74]
PTCDA	RhB	$7 \cdot 10^{-5}$	2	[74]
Me-PTCDI	RhB	$6 \cdot 10^{-5}$	1	[74]
$\text{F}_{16}\text{ZnPC}$	TTN			[101,102]
Alq3	TTN			[101]
Tris(thieno)hexaazatriphenylene derivative	$\text{CoCp}_2$			[103]
ZnPc	$[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^0$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	3	[104]
PcNi	TTF	$10^{-10}$	20	[23]
Alq3	CsOH			[105]
CuPc	Organometallique			[106]
Bphen	$\text{Rb}_2\text{CO}_3$			[67]
CBP	$\text{Ir}(\text{ppy})_3$			[69]

## **II. Couche de transport dans des cellules photovoltaïques organiques**

### **II.1. Les cellules photovoltaïques organiques**

#### **II.1.a. Introduction**

Le photovoltaïque (PV), qui consiste en la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique, s'avère être une solution prometteuse à la crise énergétique. Des recherches intensives sont donc mises en œuvre afin de développer des cellules PV efficaces et à moindre coût. Les technologies à base de matériaux inorganiques dominent actuellement le marché. On retrouve en tête le silicium représentant 90% des cellules PV mises sur le marché, suivi des panneaux en couches minces à base de diséléniure de cuivre indium (CIGS) ou de tellurure de cadmium (CdTe).

En termes de performances, comme le montre la Figure I-15, les cellules solaires inorganiques conventionnelles ont atteint un rendement de 25% pour une cellule simple à base de silicium et 29% à base de GaAs. Les panneaux en couches minces à base de CIGS atteignent quant à eux les 21%. Des cellules solaires multijonctions peuvent même atteindre des rendements proches de 40% mais sont plutôt utilisées pour des applications particulières comme dans les missions spatiales où l'efficacité est bien plus importante que le coût [107]. Notons également, que des concentrateurs photovoltaïques intégrant un dispositif concentrateur de lumière (système de lentilles de Fresnel ou miroirs paraboliques) peuvent atteindre des rendements de 45% sur une cellule solaire multijonctions (InGaP/GaAs/InGaAs). Cependant ce type de système complexe nécessite un système de suivi (tracking) pour que la lumière soit toujours focalisée sur la surface active du dispositif.

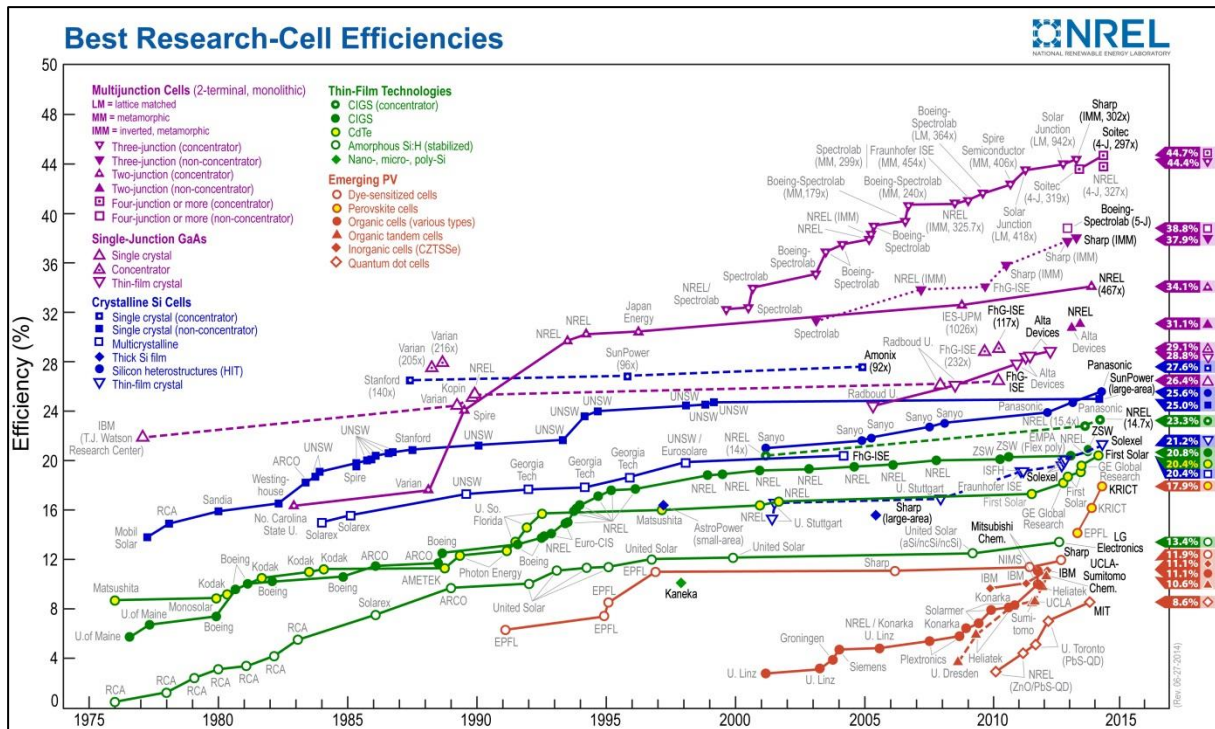


Figure I-15 : Evolution des rendements record des différentes technologies photovoltaïques [108].

Malgré ces performances record encourageantes, le PV ne s'est pas imposé suffisamment sur le réseau électrique à cause des coûts de fabrication et des problèmes environnementaux liés au développement de ces technologies. A l'heure actuelle, l'électricité générée par le photovoltaïque représente moins de 0,1% de l'énergie totale générée dans le monde. L'intérêt pour de nouvelles technologies PV à base de matériaux organiques et hybrides s'est alors récemment amplifié. Et pour cause, ces nouvelles alternatives promettent de nombreuses opportunités grâce à la synthèse de nouvelles molécules, aux procédés basses températures, à la possibilité de fabriquer des cellules PV légères, flexibles, facilement réalisables et peu coûteuses. Parmi ces technologies émergentes, on compte les cellules hybrides sensibilisées à colorant inventées par Grätzel en 1991 [109]. Elles peuvent aujourd'hui atteindre un rendement de 12% [107]. On compte également les cellules photovoltaïques organiques ayant émergées au début des années 2000 et qui peuvent être divisées en deux sous catégories : celles à base de polymères qui atteignent un rendement record de 11% [107] et celles à base de petites molécules atteignant 12% par Heliatek [110]. Enfin, très récemment, une nouvelle génération de cellules PV hybrides utilisant des pérovskites a vu le jour et a montré des rendements très prometteurs supérieurs à 16%.



### **II.1.b. Principe de fonctionnement et caractéristique d'une cellule photovoltaïque classique**

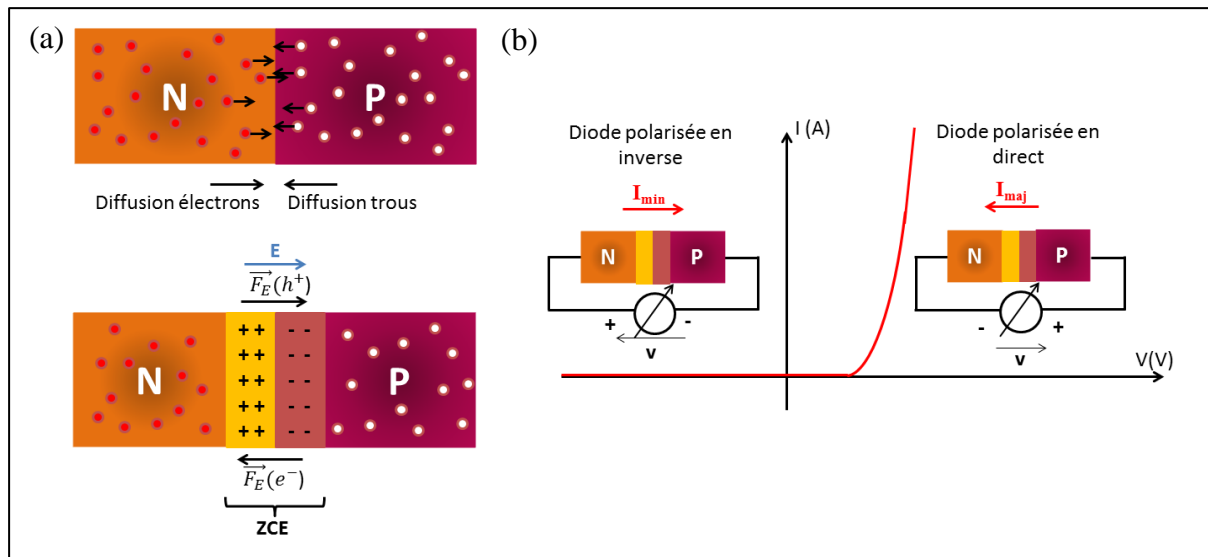
L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par le français Edmund Becquerel en observant une différence de potentiel dans une solution électrolytique sous éclairnement [111] mais la première cellule photovoltaïque ne fut élaborée qu'en 1954 par Chapin dans les laboratoires Bell Labs aux Etats –Unis avec déjà un rendement de 6% pour une jonction p-n en silicium [112].

#### **II.1.b.i. La jonction p-n classique**

Une jonction de deux semi-conducteurs dopés p et n entre deux électrodes est restée l'architecture classique d'une cellule PV. La création de la jonction provoque l'alignement des niveaux de Fermi et entraîne la diffusion des électrons majoritaires de la région n vers la région p et les trous majoritaires de la jonction p vers la région n. A proximité de la jonction, la région n devient alors chargée positivement et la jonction p négativement, il se forme donc un champ électrique barrière  $V_b$  au niveau de la jonction s'opposant au mouvement de plus de trous et d'électrons vers la jonction ce qui crée une zone de charge d'espace (zone de déplétion) sur une région limitée au niveau de la jonction. Quand l'équilibre est atteint au niveau de la jonction p-n, il existe deux courants égaux et opposés à travers la zone de déplétion. Le premier dû au mouvement par diffusion des porteurs majoritaires  $I_{maj}$  et le deuxième dû au mouvement des porteurs minoritaire  $I_{min}$  à cause du champ électrique de la zone de charge d'espace. Le courant résultant est donc nul.

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à la jonction, le courant dû aux porteurs minoritaire reste le même mais le courant dû aux porteurs majoritaires change. Si on applique une tension en sens inverse (potentiel positif du côté de la région n), le courant dû aux porteurs majoritaires est réduit et seul le faible courant dû aux porteurs minoritaires est observé. Si on applique maintenant une polarisation en sens direct (potentiel positif connecté à la région p), le courant dû aux porteurs minoritaires reste inchangé mais le courant dû aux porteurs majoritaires augmente. On obtient alors une caractéristique courant-tension comme présenté sur la Figure I-16-b.





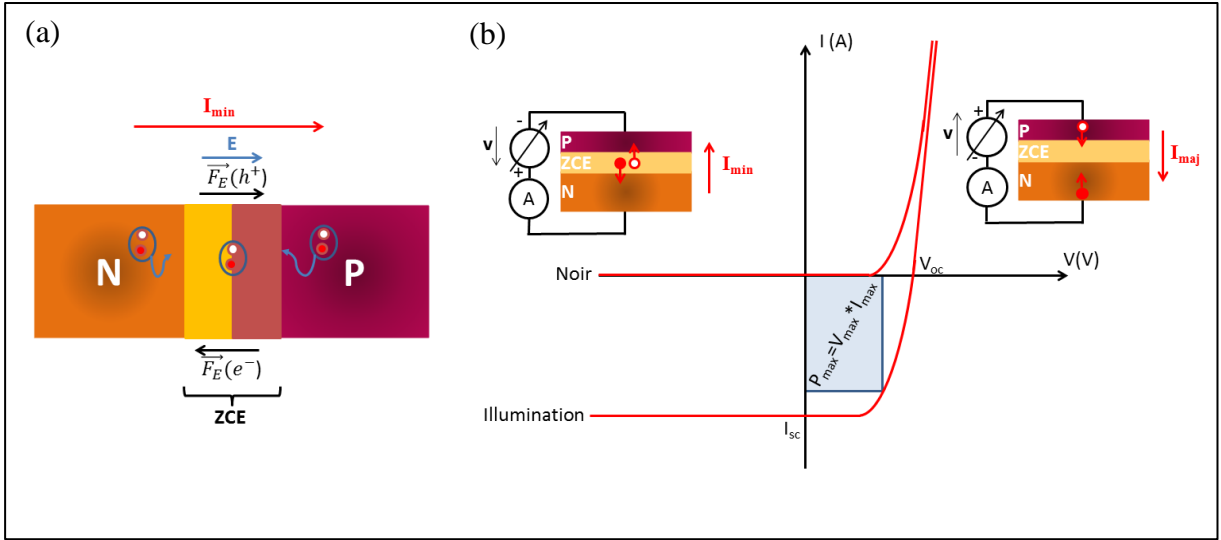
**Figure I-16 : Formation d'une jonction p-n et caractéristique d'une diode.**

### II.1.b.ii. Création d'un photocourant et caractéristique d'une cellule photovoltaïque

Les caractéristiques d'une cellule PV sont mesurables en traçant la courbe de courant en fonction de la tension. Une cellule PV dans le noir fonctionne donc comme une diode mais sous éclairage, la lumière apporte suffisamment d'énergie pour élever un électron dans la bande de conduction qui devient alors un électron libre laissant derrière lui un trou libre. Ces électrons et ces trous ne restent excités qu'un court instant, ils ont tendance à se recombiner en libérant de la chaleur. Cependant, lorsque l'excitation se produit dans la zone de déplétion, le champ électrique attire les électrons vers la zone positive de la région n et les trous vers la zone négative de la région p, le courant est alors dirigé de la région n vers la région p. Les électrons et les trous loin de la jonction peuvent aussi être séparés par le champ électrique s'ils diffusent jusqu'à la jonction avant de se recombiner. Les porteurs minoritaires (trous) de la région n passent alors vers la région p où ils deviennent majoritaires et les porteurs minoritaires de la région p (électrons) sont eux propulsés vers la région n où ils deviennent également majoritaires. On a donc un courant dû aux porteurs minoritaires  $I_{min}$  circulant de la région n vers la région p alors le courant dû aux porteurs majoritaires reste le même (comme pour une diode). Ceci entraîne donc un décalage vers le bas de la caractéristique courant-tension, comme le montre la Figure I-17, proportionnel à la génération des paires électron-trou et donc à l'intensité du rayonnement incident.

Si la cellule PV est court-circuitée par un simple fil ou un ampèremètre (tension nulle, résistance nulle), le courant obtenu est appelé courant de court-circuit  $I_{sc}$ . Lorsqu'on augmente

la tension dans le sens direct, le courant total est réduit car on favorise le courant dû aux porteurs majoritaires qui est de sens opposé. Lorsque les courants dus aux porteurs majoritaires et minoritaires se compensent, le courant total est nul. On a alors une résistance infinie. Ceci correspond donc à un circuit ouvert. On parle de tension à circuit ouvert  $V_{oc}$ . Elle est directement liée à la barrière de potentiel interne  $V_b$ . Enfin en augmentant la polarisation dans le sens direct, le courant dû aux porteurs majoritaires augmente comme pour une diode classique.



**Figure I-17 : (a) Jonction p-n sous éclairement et (b) caractéristique d'une cellule photovoltaïque.**

Finalement la puissance maximale délivrée par la cellule  $P_{max} = I_{max} * V_{max}$  est obtenue pour une tension directe inférieure à  $V_{oc}$  et un courant photogénéré inférieur à  $I_{sc}$ . L'écart à l'idéalité est donné par le facteur de forme FF :

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (I.22)$$

Le tracé de la caractéristique  $I(V)$  permet donc de calculer le rendement de la cellule, c'est-à-dire le rapport entre la puissance électrique générée par la cellule et la puissance lumineuse incidente.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_i} \quad (I.23)$$

Le rayonnement incident standard AM1.5 avec une puissance  $P_i$  de 100mW/cm<sup>2</sup> est la référence généralement utilisée pour la détermination du rendement [113].

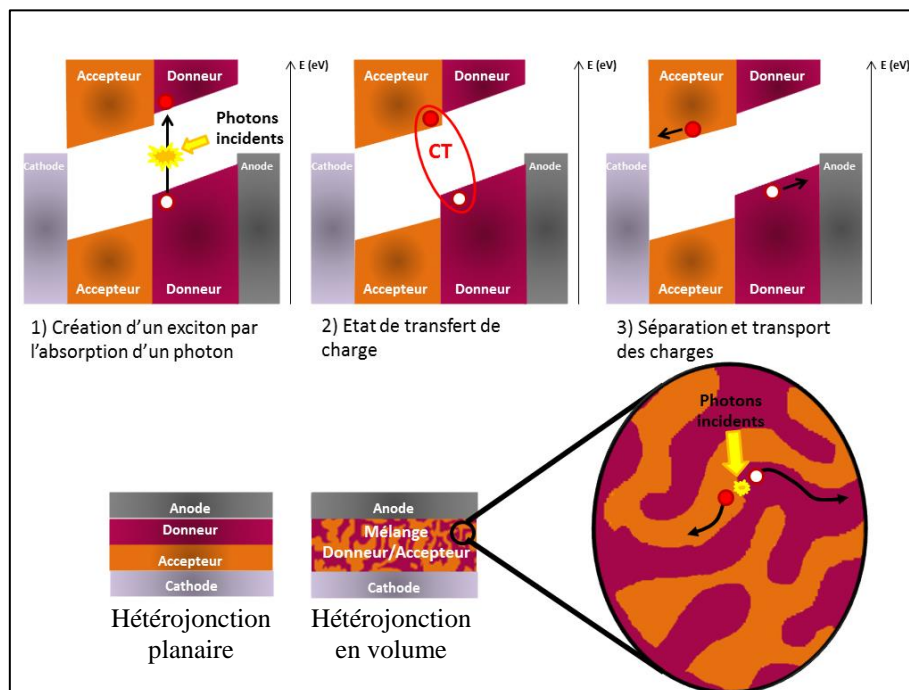
### **II.1.c. Principe de fonctionnement d'une cellule OPV**

Bien que les dispositifs PV inorganiques et organiques convertissent des photons en énergie électrique, les processus physiques mis en jeu ainsi que l'architecture des dispositifs diffèrent considérablement. En effet, à cause de la faible constante diélectrique des matériaux organiques, les photons absorbés génèrent des paires électron/trou liées par des interactions coulombiennes et demandent donc une force motrice supplémentaire afin d'être séparées en porteurs libres. De plus, alors que dans les semi-conducteurs inorganiques les charges se déplacent par un mécanisme de « transport de bande », à cause du désordre et des faibles forces d'interaction intermoléculaires dans les semi-conducteurs organiques, le mécanisme de transport de charges est basé sur des porteurs de charges localisés qui sautent d'un état à l'autre.

L'hétérojonction binaire typique d'une cellule solaire est alors composée d'un donneur et d'un accepteur d'électrons. Un résumé simplifié du processus photovoltaïque dans les OPV est présenté Figure I-18. Tout d'abord un photon est absorbé par le matériau donneur ce qui crée un exciton. Cet exciton est ensuite transporté jusqu'à une interface avec l'accepteur. Une fois à l'interface donneur/accepteur (D/A), l'électron et le trou forment un état de transfert de charge (CT) avec l'électron sur l'accepteur et le trou sur le donneur. Si l'énergie de liaison de l'état CT peut être gagnée, l'électron est alors transféré à la LUMO de l'accepteur pendant que le trou est transféré à la HOMO du donneur. Grâce au champ électrique interne créé par l'asymétrie du travail de sortie des électrodes, les trous dérivent à travers les domaines donneurs jusqu'à l'anode et les électrons via les domaines accepteurs jusqu'à la cathode. Enfin, ces charges photogénérées sont collectées à leur électrode respective et créent ainsi un photocourant mesurable.

Cependant, la longueur de diffusion des excitons est de 10-20 nm avant de se recombiner [114]. Ils doivent donc être créés dans une zone proche d'une interface D/A. La formation d'une hétérojonction en volume (BHJ) est alors une réponse efficace à ce problème si elle possède une structure à l'échelle nanométrique comparable pour une séparation efficace des charges. Heureusement, une séparation de phase avec des tailles de domaines de l'ordre d'environ 20 nm se produit spontanément pour plusieurs matériaux obtenus à partir

d'un mélange en solution ou en co-sublimant le donneur et l'accepteur. La BHJ est la clé des propriétés des cellules solaires organiques. Les excitons atteignent l'interface donneur/accepteur en moins d'une picoseconde [115] et les recombinaisons radiatives des excitons sont presque complètement supprimées.



**Figure I-18 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.**

En résumé, une cellule solaire organique efficace doit donc absorber fortement la lumière pour former des excitons, transférer efficacement les excitons vers l'état CT à l'interface, dissocier efficacement l'état CT en trous et électrons libres de se déplacer, et enfin bénéficier d'une forte probabilité de collection des charges aux contacts.

### **II.1.d. Les différentes architectures**

Une fois les électrons et les trous séparés à l'interface de l'hétérojonction en volume, les électrodes doivent drainer efficacement les charges pour les évacuer vers le circuit externe. Les contacts organique/métal du dispositif OPV jouent alors un rôle essentiel sur les performances du dispositif. Un contact électrique avec une barrière de seulement quelques dixièmes de meV peut entraîner une accumulation de charges et ainsi réduire le rendement des cellules. Il est donc nécessaire d'établir des contacts ohmiques de chaque côté (anode et cathode) pour une extraction efficace des charges avec une bonne sélectivité en insérant des couches d'interface.

De plus, la polarité électrique des cellules photovoltaïques organiques peut être déterminée par les électrodes mais aussi par ces couches d'interface aux électrodes. Ces couches, si elles sont correctement choisies, offrent donc une certaine flexibilité dans le choix des matériaux d'électrodes, par exemple pour inverser la polarité des cellules solaires conventionnelles.

En effet, dans une structure OPV conventionnelle, la différence de travail de sortie entre l'anode et la cathode fournit la force motrice pour le transport et l'extraction des charges. La cathode est alors un métal à faible travail de sortie (calcium ou aluminium) et donc facilement oxydable, ce qui engendre une durée de vie réduite. Pour inverser la polarité, une couche de type n est déposée sur la cathode transparente (Verre/ITO), suivie de la couche active puis une couche tampon de type p et enfin une anode métallique en or ou en argent donc moins sensible à l'oxydation. Beaucoup d'efforts ont donc été fournis pour modifier les interfaces entre la couche organique et les métaux afin d'améliorer le rendement et la stabilité ou de simplifier les procédés de fabrication. Ceci est souvent réalisé en insérant des couches de matériaux organiques (polymère ou poly électrolyte) ou inorganiques (tels que des oxydes métalliques) entre les électrodes et la couche active organique. De plus, l'insertion de couches d'interfaces peut permettre d'optimiser les propriétés électriques d'un dispositif en réglant l'épaisseur des couches tampon pour que la couche active soit positionnée au niveau du maximum du champ optique.

Actuellement le rendement d'une cellule simple jonction a été poussé jusqu'à 11,1% dans les laboratoires de Mitsubishi [107]. Bien que techniquement impressionnant, ceci n'est pas suffisant pour les applications principales. Plusieurs groupes ont prédit que le rendement d'une cellule OPV à jonction simple pourrait être augmenté en optimisant les matériaux avec des bandes interdites, des niveaux d'énergie et des mobilités de porteurs appropriés. Pour atteindre de forts rendements, un compromis entre photocourant, phototension et facteur de forme doit être trouvé. Or, un photocourant important demande un matériau actif à faible gap pour récolter plus de radiation solaire incidente mais cela implique aussi une faible tension de circuit ouvert. Les limitations des cellules OPV à jonction simple peuvent alors être résolues en utilisant des structures tandem ou multijonctions dans lesquelles au moins deux jonctions simples qui absorbent dans des gammes de longueur d'onde complémentaires sont empilées. En faisant cela, l'efficacité d'utilisation d'un photon peut être améliorée considérablement grâce à l'utilisation de matériaux ayant des bandes interdites différentes.

### **II.1.e. Défis et voies d'amélioration**

La technologie des cellules solaires organiques s'est développée pendant la dernière décennie jusqu'à la commercialisation des premiers produits. Cependant quelques défis nécessitent encore d'être relevés. Le rendement à l'état de l'art actuel pour les OPV est de 12% sur de petites surfaces [110]. On a calculé qu'un rendement théorique de 21% pourrait être atteint sur des cellules simples [116] et encore plus sur des cellules tandem en améliorant la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu et en optimisant les propriétés des matériaux telles que la bande interdite, la mobilité des charges, et les niveaux d'énergie pour augmenter l'absorption de la lumière, le transport de charges et la phototension.

La fabrication des modules OPV représente un autre challenge. Environ 50% de l'efficacité est perdue lorsqu'on passe d'une petite cellule à fort rendement à un module de grande surface ( $>100\text{ cm}^2$ ) à cause de problèmes liés aux designs, aux protocoles de fabrication sur de grandes surfaces et aux pertes ohmiques dans l'électrode transparente communément en ITO [117]. Les pertes sont encore plus importantes sur des substrats flexibles où l'ITO présente une plus grande résistance surfacique. De plus l'ITO est incompatible avec la flexibilité puisqu'il se craquèle. Le développement de nouvelles électrodes transparentes sans indium (élément rare) et mécaniquement compatible avec des substrats flexibles constitue donc un axe de recherche important pour l'OPV mais aussi pour tous les dispositifs électroniques nécessitant une électrode transparente.

En plus des nouveaux matériaux et des électrodes transparentes, l'amélioration des propriétés d'interface et le développement de nouvelles architectures est nécessaire. L'insertion de couches sélectives de transport de charge ayant des propriétés électroniques appropriées entre les électrodes et la couche active peut améliorer considérablement la collection des charges en réduisant les pertes ohmiques et les recombinaisons aux interfaces.

Enfin, les dispositifs OPV se dégradent sévèrement lorsqu'ils sont exposés à l'humidité et à l'oxygène. Le développement de structures inversées utilisant une électrode supérieure en métal noble permet de ralentir ces dégradations mais n'est toujours pas suffisante. Une cellule OPV meurt en quelques jours si elle n'est pas encapsulée et peut durer 2-3 ans grâce à l'utilisation d'une couche encapsulante flexible. L'utilisation d'un capot en verre pour encapsuler la cellule prolonge sa durée de vie à plus de 10 ans [118]. Des solutions encapsulantes flexibles doivent donc être améliorées.

## II.2. Couches d'interface usuelles dans les cellules photovoltaïques à base de polymère

### II.2.a. Les oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition tels que le trioxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ , le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , le trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  ou encore le pentoxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$  ont longuement été étudiés grâce à leurs propriétés électroniques exceptionnelles notamment pour l'injection ou l'extraction de charges dans les dispositifs électroniques organiques. Tokito et al. sont les premiers à avoir introduit ce type de matériaux dans les années 1990 dans des OLEDs en insérant de fines couches d'oxydes de vanadium, de molybdène et de ruthénium entre la couche émissive de lumière et l'anode [119]. L'intérêt de ces oxydes réside dans leurs travaux de sortie, leurs propriétés semi-conductrices et leur transparence. La Figure I-19 liste les niveaux d'énergie des oxydes métalliques les plus couramment employés dans le domaine de l'électronique organique.

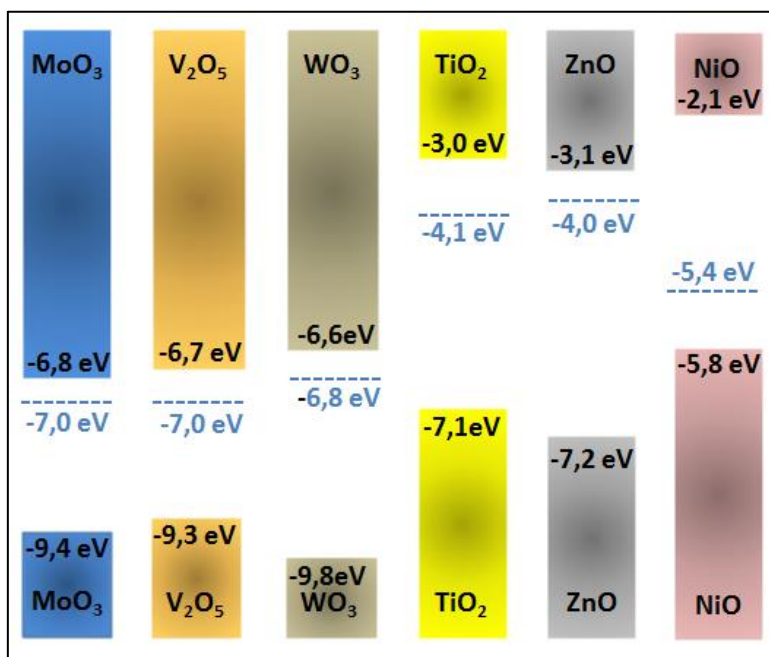


Figure I-19 : Diagramme d'énergie de quelques oxydes métalliques [120,121].

Ces propriétés semi-conductrices ont largement intéressé la communauté scientifique travaillant dans le domaine des cellules photovoltaïques à base de polymère et ont permis des améliorations notables en particulier pour la fabrication de dispositifs inversés et tandem.



Le PEDOT:PSS est communément utilisé comme couche d'interface de transport de trous entre l'anode et la couche active. Cependant, son caractère acide attaque l'ITO ce qui peut potentiellement induire une instabilité du dispositif [122]. Beaucoup d'oxyde de métaux de transition ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{WO}_3$ ) très transparents et présentant une conductivité modérée ont été utilisés avec succès pour modifier l'interface coté anode [123,124]. Des procédés par évaporation thermique ou par voie liquide peuvent être utilisés pour déposer ces oxydes en couches minces. Yang et al ont publié l'utilisation de  $\text{MoO}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  pour remplacer le PEDOT:PSS dans une structure conventionnelle à base de P3HT:PCBM et ont atteint des performances comparables [125]. Le  $\text{MoO}_3$  est jusqu'ici le plus utilisé pour les dispositifs à haut rendement. Yang et al. ont même prouvé l'efficacité d'un procédé de dépôt de  $\text{MoO}_3$  par voie liquide dans une cellule à base de P3HT [126]. Plus tard, plusieurs dispositifs ont battu le record d'efficacité en utilisant du  $\text{MoO}_3$  en tant que couche de transport de trous dans des cellules à base de P3HT, montrant sa grande importance dans les dispositifs OPV [127].

Contrairement à la couche de contact anode, qui a un fort travail de sortie et une relativement bonne stabilité à l'air ambiant, dans une cellule conventionnelle, le contact cathode est composé d'un métal à faible travail de sortie donc assez sensible à l'oxygène et à l'humidité. Des oxydes métalliques de type n, tels que le ZnO ou le  $\text{TiO}_x$ , ont alors été largement adoptés grâce à leur bonne stabilité en terme de morphologie et de propriétés électroniques. Heeger et al. utilisant le  $\text{TiO}_x$  comme couche de transport d'électrons ont pu obtenir un rendement de 6% sur un dispositif à base de PCDTBT [128]. Plus tard, le même groupe a utilisé un procédé sol gel pour déposer le ZnO dans le même type de dispositif. Un rendement de près de 7% a été obtenu grâce à une collection de charge efficace de la couche de ZnO [129]. Yang et Li ont introduit des nanoparticules de  $\text{TiO}_x$  anatase et ont trouvé qu'en mélangeant le  $\text{TiO}_x$  avec du carbonate de césium  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , le césium dopait le  $\text{TiO}_x$  conduisant à un transport d'électrons plus fiable pour les dispositifs OPV et OLED [130]. Enfin, Yang, Li et al. ont comparé différents oxydes métalliques de type n et ont trouvé que le ZnO était le plus approprié en obtenant de meilleures performances, une meilleure reproductibilité et une meilleure stabilité des dispositifs [131].

### **II.2.b. Autres couches d'interfaces**

Récemment, du titanium chelate TIPD a été utilisé comme couche d'interface cathode [132]. Une amélioration remarquable de la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) et du



rendement  $\eta$  dans un dispositif inversé a été observée et expliquée par une augmentation du caractère hydrophobe de la surface et un bon raccord des niveaux d'énergie du TIPD avec l'électrode d'ITO et la couche active. Quelques matériaux polaires de très faibles épaisseurs ou même des monocouches sont capables d'induire des dipôles de surface aux interfaces électrode/organique et de modifier le travail de sortie des électrodes pour atteindre le niveau souhaité. Certains d'entre eux ont dépassé les performances des matériaux utilisés traditionnellement. Par exemple, Huang, Wu, Cao, Jen, Bazan et al. ont démontré qu'une très fine couche d'un polyélectrolyte conjugué (tel que le PFN) peut améliorer considérablement, l'extraction des électrons dans un dispositif OPV comparé à un dispositif qui n'en a pas [133–135]. Récemment, du graphène et de l'oxyde de graphène ont aussi été insérés dans des cellules solaires à hétérojonction en volume en tant que couches de transport de trous et d'électrons respectivement grâce à leurs travaux de sortie, leur forte transmission optique et leur forte conductivité électrique. Des performances raisonnables ont été atteintes et un travail ultérieur devrait améliorer les rendements [136–139].

### **II.2.c. Couches d'interfaces dans les structures inversées**

L'utilisation de couches d'interface sélectives offre un plus grand degré de liberté pour le choix de l'électrode supérieure et a donc fortement contribué au développement des structures inversées utilisant un métal stable comme électrode supérieure.

Yang et Li ont tout d'abord démontré ce concept en 2006 en utilisant une couche d'interface à faible travail de sortie ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) pour diminuer le travail de sortie de l'ITO et des couches d'oxydes métalliques comme couche de transport de trous ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ) dans des dispositifs OPV en configuration inversée [140]. Whiet et al. ont montré peu après que le ZnO pouvait être utilisé pour faire des cellules PV inversées [141]. ITO/ZnO/couche active/ $\text{MoO}_3$  est maintenant la structure inversée standard. A l'heure actuelle, la structure inversée est aussi importante que la structure conventionnelle. Elle permet le design de structures flexibles, l'étude et la sélection de nouveaux matériaux, et représente une approche prometteuse pour atteindre de bonnes performances incluant le rendement, la stabilité et la facilité de fabrication. Très récemment, Kippelen et al. ont développé une méthode universelle pour réduire considérablement les travaux de sortie des électrodes en utilisant du PEIE [142]. Déposer sur l'électrode d'ITO, ce matériau permet alors d'améliorer les performances des dispositifs inversés [143] et même les cellules tandem [144]. Enfin Wu, Cao et al ont démontré qu'en utilisant une fine couche de polyélectrolyte (PFN) comme couche tampon

côté cathode, le rendement d'un système PCDTBT/PC70BM était considérablement augmenté jusqu'à 9,2% [145].

### **II.3. Etat de l'art des cellules OPV à base de petites molécules avec couches d'interface dopées**

Dans ce paragraphe, un bref état de l'art des cellules OPV à base de petites molécules sera présenté car, en effet, l'essentiel des recherches portant sur les couches dopées par co-sublimation, leur est consacré. Très peu de travaux mélangeant couches dopées par co-sublimation et polymères par voie liquide ont été publiés [146,147], c'est pourquoi nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de tels dispositifs dans ce travail de thèse.

Bien que les cellules solaires déposées par voie liquide aient été un domaine de recherche important ces dix dernières années, des avancées récentes dans le domaine de l'industrie photovoltaïque ont montré que les cellules photovoltaïques à base de petites molécules déposées par évaporation sous vide pourraient connaître un futur prometteur. En effet, grâce aux composants déposés par évaporation sous vide, les chercheurs éliminent certaines variables propres aux dépôts par voie liquide (variation d'un lot à un autre, conditions environnementales...) et peuvent se concentrer sur la compréhension et l'optimisation des dispositifs d'un point de vue physique. C'est en effet la manière la plus simple pour déposer des petites molécules semi-conductrices en couche mince avec une épaisseur précise, une excellente homogénéité et un bon contrôle du taux de dopage. De plus, ce type de procédé évite les problèmes liés à l'utilisation de solvants agressifs et donc facilite la fabrication de structures multicouches. Ce contrôle lors de la co-évaporation est la clé du dopage de semi-conducteurs organiques et de la fabrication d'hétérojonction D/A où un excellent ajustement des ratios molaires et même des gradients de concentration peuvent être réalisés.

Récemment, les cellules photovoltaïques organiques à base de petites molécules ont d'ailleurs montré leur immense potentiel avec des rendements au-delà de 12% obtenus par la société Heliatek. De plus ces dispositifs présentés par Heliatek s'avèrent être d'une stabilité sans précédent puisqu'aucune dégradation de l'efficacité après 1000 heures à 85°C n'a été observée ([www.heliatek.com](http://www.heliatek.com)). Ces avancées exceptionnelles ont été rendues possibles grâce à la synthèse de nouveaux matériaux semi-conducteurs organiques mais aussi grâce à

l'amélioration de leurs propriétés de transport par dopage. Dans cette partie nous proposons de fournir un bref état de l'art des cellules photovoltaïques déposées sous vide ainsi que l'utilisation de couches dopées dans ces dispositifs.

### **II.3.a. Cellules à hétérojonction planaire**

Avant la découverte du concept d'hétérojonction, les cellules solaires organiques étaient des diodes Schottky dans lesquelles un seul semi-conducteur organique était pris en sandwich entre deux électrodes. A cause du lien fort des excitons photogénérés, la séparation des charges était très inefficace. Par conséquent les rendements étaient très inférieurs à 1%. Ce problème a été résolu par Tang et al en 1986 [148]. Dans ces travaux, Tang propose une hétérojonction planaire composée d'un matériau donneur d'électrons et d'un matériau accepteur d'électrons. La LUMO et la HOMO du donneur (phtalocyanine de cuivre CuPc) et de l'accepteur (PTCBI) étaient évidemment différentes pour permettre la séparation des excitons photogénérés en électrons et en trous. Cette hétérojonction planaire a permis d'atteindre un rendement proche de 1%. La variation la plus significative de ce type de dispositif est le remplacement du PTCBI par le fullerène C60 et une substitution occasionnelle du CuPc par du ZnPc (phtalocyanine de zinc).

Ce concept d'hétérojonction planaire a tout de même un inconvénient majeur. La longueur de diffusion des excitons est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Par conséquent, seuls les excitons générés proche de l'hétérojonction peuvent atteindre l'interface et se séparer. Ceci limite donc considérablement le volume actif de la cellule et donc le rendement. Par exemple, on devrait pouvoir utiliser une couche absorbante de 100 nm de CuPc, mais dans ce cas seuls les excitons formés à 10 nm de la jonction CuPc-PTCBI vont donner des électrons et des trous collectables. Pour répondre à ce problème, deux approches ont été suggérées : les cellules tandem et les couches mélangées analogues aux hétérojonctions en volume utilisées dans les cellules à base de polymères.

### **II.3.b. Cellules à hétérojonction en volume**

La voie commune pour la fabrication de cellules OPV est la formation d'hétérojonctions en volume contenant un donneur et un accepteur permettant ainsi l'utilisation de films plus épais pour une meilleure absorption de la lumière. Des films épais sont en effet possibles car les excitons vont rencontrer une interface donneur/accepteur avec

une probabilité plus élevée étant donné que ces interfaces sont distribuées dans tout le volume de la couche active.

Le concept d'hétérojonction en volume, a alors été introduit par Hiramoto et ses collègues en 1991 [149]. Ils ont co-évaporé le donneur et l'accepteur pour former une couche d'un mélange D/A. Grâce à ce concept, l'interface D/A est beaucoup plus large et les excitons peuvent être séparés dans tout le volume.

Le point négatif le plus flagrant des hétérojonctions en volume est que les mobilités des trous et des électrons sont réduites dans les mélanges D/A comparées à celles dans des couches de donneur ou accepteur pures. De plus, pour qu'un électron et un trou soient collectés il est nécessaire d'avoir la présence de chemins de percolation jusqu'aux électrodes pour assurer un transport efficace des charges. La morphologie de la couche mélangée est donc très importante et incroyablement sensible aux variations expérimentales. Une morphologie idéale serait une distribution interpénétrée de phases donneur et accepteur avec des phases pures de l'ordre du nanomètre pour une séparation efficace des excitons.

En 2000, Rostalski et Meissner ont commencé à utiliser le fullerène C60 comme accepteur d'électrons dans une hétérojonction en volume [150]. Les fullerènes sont en effet d'excellents accepteurs d'électrons et ont aussi été beaucoup utilisés dans les cellules PV à base de polymères sous forme de PCBM par exemple. Ils représentent aujourd'hui les matériaux accepteurs les plus largement utilisés toutes structures OPV confondues.

### **II.3.c. Cellules p-i-n**

Gebeyu et son équipe ont étudié l'hétérojonction en volume dans les cellules OPV à base de petites molécules en utilisant un mélange ZnPc:C60 comme couche active [36]. Pour limiter le quenching aux interfaces métal-organique, les chercheurs ont employé des couches de transport de charge aux contacts anode (ITO/PEDOT:PSS) et cathode (LiF/Al). La couche de transport de trous était composée de m-MTDATA dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ et la couche de transport d'électrons était du MPP dopé par de la rhodamine B. Un dopage important de ces couches de transport est nécessaire pour minimiser les résistances série à travers ces couches qui ne contribuent pas au photocourant mais dont les épaisseurs peuvent être réglées de manière à optimiser la distribution du champ électrique en plaçant la couche active dans la région où l'intensité du champ électrique est maximale. Il se doit d'être noté que la position

de la couche active pour aligner le pic du champ électrique est aussi importante et critique pour les structures tandem dans lesquelles plusieurs régions absorbantes sont utilisées. Ce concept appelé « cellules solaires p-i-n » a beaucoup été étudié par la suite pour augmenter l'efficacité des cellules PV à base de petites molécules dont l'état de l'art est présenté dans le Tableau I-3.

Drechsel a ensuite montré que la couche dopée de m-MTDATA limitait le facteur de forme et augmentait les résistances série de leur cellule p-i-n. Il a donc remplacé le m-MTDATA par le MeO-TPD plus conducteur. Etant donné la forte probabilité de dégradation du dopant avec le dépôt du contact supérieur, une fine couche de protection avant le dépôt du contact supérieur était désirable. Ces observations ont permis la fabrication d'une cellule solaire p-i-n à base de ZnPc:C60 ayant un rendement de 1,4% [151].

Dans un dispositif très similaire, Uchida et al. ont étudié l'hétérojonction en volume CuPc:C60 [152]. Les chercheurs ont noté une amélioration remarquable du rendement en introduisant une couche de C60 pure entre la couche de CuPc:C60 et l'électrode supérieure. Bien que la couche de C60 ne soit pas dopée, on peut associer ces résultats à une cellule photovoltaïque p-i-n. Dans ce travail, ils utilisent une couche de BCP comme couche de blocage de trous qui a une HOMO basse en énergie et qui évite le quenching des excitons à l'électrode supérieure. Le BCP sert aussi de couche protectrice à la couche de C60 contre les dégâts pouvant apparaître pendant l'évaporation de la couche métallique. L'optimisation des épaisseurs a permis d'obtenir un rendement de 3,5% avec notamment une résistance série plus faible comparée aux dispositifs à base de ZnPC:C60 de Dreschel et al [151].

Suite à leur succès dans leurs travaux de la référence [152] et en utilisant le même raisonnement que pour leur structure p-i-n, Xue et al. ont ajouté une couche de CuPc pure entre l'ITO et la couche de CuPc:C60 [153,154] formant ainsi un pseudo dispositif p-i-n, bien que les couches ne soient pas dopées. Cependant, l'utilisation de donneur et d'accepteur purs autour de la couche active ne bloque pas efficacement les excitons et l'absence de dopant dans ces couches augmente les résistances série. L'amélioration obtenue grâce à ce type de dispositif est due au fait que les couches de CuPc et de C60 pures contribuent aussi au photocourant. Si les couches de transport ont une épaisseur de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons, la plupart des excitons vont atteindre une interface D/A pour être dissociés. Comme dans leur précédent travail, le BCP était utilisé comme couche de blocage

de trous et d'excitons et comme couche de protection. Finalement, ils sont parvenus à obtenir un rendement de 5%.

**Tableau I-3 : Rendement de cellules solaires p-i-n**

Couche p	Couche i	Couche n	$\eta$ (%)	Réf.
F <sub>4</sub> -TCNQ:m-MTDATA(4%)	ZnPc:C60(1:2)	Rhd B:MPP(4%)	1,04	[36]
F <sub>4</sub> -TCNQ:MeO-TPD(2%)	ZnPc:C60(1:2)	Rhd B:PTCBI(2%)	2	[155]
F <sub>4</sub> -TCNQ:MeO-TPD	ZnPc:C60(1:2)	Rhd B:C60	1,9	[156]
Novald:Di-NPB(6%)	DCV5T/C60	Bphen	2,2	[157]
Novald:MeO-TPD(2,4%)	DCV5T/C60/Bphen		2,0	[157]
F <sub>4</sub> -TCNQ:MeO-TPD	ZnPc:C60(1:1)	NDN1:NTCDA (5%)	2,83	[87]
NDP2:MeO-TPD(3,3%)	ZnPc:C60(1:1)	AOB:NTCDA	2,73	[158]
Novald:Di-NPD(4,4%) Novald:ZnPc(3,2%)	ZnPc:C70(1:2)		2,87	[159]
NDP2:MeO-TPD(2%)	ZnPc:C60(1:1)	NDN1:HATNA-Cl <sub>6</sub> (4%)	2,1	[95]
F <sub>4</sub> -TCNQ:MeO-TPD (1%)	ZnPc:C60(1:1)	AOB:C60(3%)	2,40	[43]
C <sub>60</sub> F <sub>36</sub> :MeO-TPD (8%)	ZnPc:C60(1:1)	AOB:C60(3%)	2,34	[43]
NDP2:MeO-TPD	ZnPc:C60(1:2)		3,7	[160]
ReO <sub>3</sub> :TAPC	DCV5T/C60/BCP		3,2	[51]
NDP9:BPAPF (3%)	DCV6T:C60(2 :1)	NDN1:C60(3%)	3,8	[161]
MoO <sub>3</sub> :Pen /Pen/ MoO <sub>3</sub> : Pen	C60/BCP		2,29	[54]
NDP9:BF-DPB (10wt% en masse)	F <sub>4</sub> ZnPc:C60	W <sub>2</sub> (hpp) <sub>4</sub> :C60 (16% en masse)	1,53	[97]

### II.3.d. Cellules tandem

Le concept p-i-n a beaucoup été utilisé par l'équipe de K. Leo. Il a récemment été utilisé pour fabriquer des cellules tandem avec un rendement à 6,1% [162] et est à l'origine des cellules au rendement record fabriquées par Heliatek [110].

En effet, le contrôle du dopage et la facilité de fabrication de dispositifs multicouches par sublimation sous vide sans utiliser de solvant sont de gros avantages pour la fabrication de cellules tandem. De plus une couche de recombinaison, souvent constituée d'une fine couche d'or, entre les deux sous-cellules est indispensable. Il a été prouvé que des semi-conducteurs

organiques fortement dopés pouvaient jouer ce rôle (Tableau I-4). Ceci permet d'ajouter la tension des deux sous cellules dans la plupart des cas et de diminuer les pertes optiques liées à la couche d'or intermédiaire.

**Tableau I-4 : Rendement de cellules tandem à base de petites molécules évaporées**

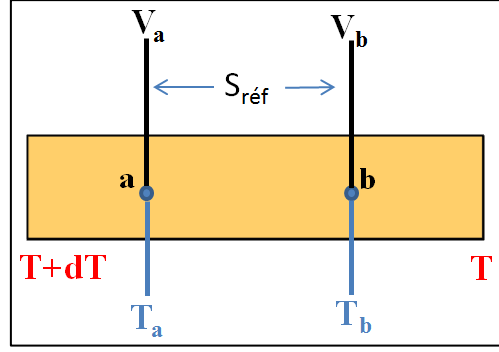
Structure de la cellule tandem	$\eta$ (%)	Réf.
ITO/ F <sub>4</sub> -TCNQ : MeO-TPD/ ZnPc:C60(1:2)/ Rhod B:C60/Au/ F <sub>4</sub> -TCNQ:MeO-TPD/ ZnPc:C60(1:2)/ Rhod B:C60/Al	3,8	[163]
ITO/CuPc/CuPc:C60/C60/PTCBI/Ag/m- MTDTA/CuPc/CuPc:C60/ C60/BCP/Ag	5,7	[164]
ITO/NDN1:C60(4%)/C60/F <sub>4</sub> -ZnPC :C60(1 : 1)/Di- NPB/NDP9:Di-NPB(5%)/ NDP9:Di-NPB(10%)/ NDN1:C60(4%)/C60/ DCV6T:C60(2:1)/BPAPF/ BPAPF:NDP9(10%)/ NDP9:Di-NPB(5%)/ NDP9:Di- NPB(10%)/ NDN1:C60(4%)/Al	6,1	[22,162,165]
ITO/MoO <sub>x</sub> / SubPc:C60(1 :4)/ C60/BCP/Ag/ NPD:MoO <sub>x</sub> (5%)/MoO <sub>x</sub> / SubPc:C60(1:4)/C60/BCP/Al	4,2	[166]
ITO/MoO <sub>3</sub> / HB226:C60(1:1)/Al:MoO <sub>3</sub> / ZnPc:C60(1:1)/Bphen/Ag	4,5	[167]
ITO/MoO <sub>3</sub> / MD376:C60/Bphen/MoO <sub>3</sub> / MD376:C60/ Bphen/Ag	4,8	[168]
ITO/MoO <sub>3</sub> :6T:C60/6T:C60/Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :6T:C60/MoO <sub>3</sub> :6T:C60/6T: C60/Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :6T:C60/Ag	2,4	[169]
ITO/ MoO <sub>3</sub> /Molecule1/Molecule1:C70/Bphen/Ag/HAT- CN/MoO <sub>3</sub> /Molecule 1:C70/Bphen/Al	5,3	[170]

### III. Thermoélectricité organique

#### III.1. Préambule

##### III.1.a. L'effet Seebeck

Seebeck (1821) a observé l'apparition d'un courant lorsque l'on crée un gradient de température de part et d'autre d'une jonction de deux matériaux conducteurs différents comme présenté sur la Figure I-20.



**Figure I-20 : Schéma de principe de la mesure du coefficient de Seebeck**

Dans le cas d'un matériau de type n, les électrons chauds (générés dans la bande de conduction) de la zone a vont se déplacer vers la zone b (à la température  $T_b$ ) de plus faible concentration, créant ainsi un potentiel négatif dans cette région et laissant une zone chargée positivement en a. Il en résulte alors une différence de potentiel  $\Delta V = V_a - V_b$  positive. Le raisonnement inverse peut être effectué pour les matériaux de type p.

La valeur du coefficient Seebeck d'un matériau ( $S_{mat}$ ) est en fait fonction de la nature des contacts métalliques sur l'échantillon ( $S_{réf}$ ) et obéit à la relation suivante :

$$S_{mat} + S_{réf} = -\frac{dV}{dT} \quad (I.24)$$

$$S_{mat} = -S_{réf} - \frac{V_a - V_b}{T_a - T_b} \quad (I.25)$$

Or, dans la pratique  $S_{réf}$  est toujours négligeable devant le coefficient de Seebeck d'un semi-conducteur. On peut donc écrire pour un SC :

$$S_{SC} \approx -\frac{V_a - V_b}{T_a - T_b} \quad (I.26)$$

On a donc  $S_{SCn} < 0$  pour un matériau de type n et inversement, pour un matériau de type p  $S_{SCp} > 0$ . La description de ce phénomène sera développée plus en détails ultérieurement.

### **III.1.b. L'effet Peltier**

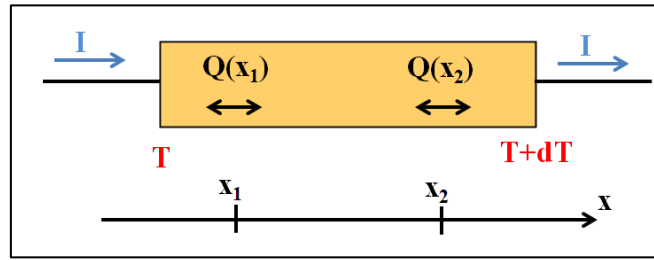
Dans la même période, en 1824, Peltier observe l'effet inverse à Seebeck. Lorsqu'un circuit composé de deux conducteurs différents est traversé par un courant, une variation de



température apparaît au niveau de la jonction et en 1838, Lenz précisa que le réchauffement ou le refroidissement de la jonction dépendait du sens du courant. Enfin, en 1851 William Thomson, mieux connu sous le nom de Lord Kelvin, établit une relation entre les effets Seebeck et Peltier. La différence fondamentale entre les effets Seebeck et Peltier est expliquée par un troisième effet, l'effet Thomson. Lorsqu'un matériau unique homogène est traversé par un courant électrique  $I$  en présence d'un gradient de température, un flux thermique (absorption ou émission de chaleur) est observé, comme l'illustre la Figure I-21. Le gradient de flux thermique dû à l'effet Thomson au sein des matériaux est donné par :

$$\frac{dQ(x)}{dx} = I \cdot \tau \frac{dT(x)}{dx} \quad (\text{I.27})$$

Où  $\tau$  est le coefficient de Thomson.



**Figure I-21 : Principe de l'effet Thomson.**

Les coefficients de Peltier  $\Pi$  et Seebeck  $S$  sont reliés au coefficient de Thomson  $\tau$  par les équations de Kelvin :

$$\Pi = ST \quad (\text{I.28})$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (\text{I.29})$$

Le coefficient de Thomson n'a donc de sens que si le coefficient de Seebeck dépend de la température, sinon il est nul.

### **III.1.c. Facteur de mérite**

En 1911, Altenkirch a montré qu'un bon matériau thermoélectrique devait posséder un fort coefficient de Seebeck, une faible conductivité thermique et une forte conductivité électrique. En effet, une forte conductivité électrique permet de limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique permet de retenir la chaleur à la jonction et de conserver le

gradient de température. Ces trois propriétés ont conduit à définir le facteur de mérite  $ZT$ , tel que :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (\text{I.30})$$

Avec :  $S$ , le coefficient de Seebeck du matériau (en V/K),  $T$  la température,  $\kappa$  la conductivité thermique du matériau (en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $\sigma$  sa conductivité électrique (en S/m). Ce facteur est aujourd'hui très utilisé pour définir l'efficacité d'un matériau thermoélectrique.

Un dispositif thermoélectrique ayant un rendement de 5%, capable de passer de la température ambiante à moins de  $0^\circ\text{C}$  a été fabriqué par Telke en 1947 [171]. En 1956, Ioffé a démontré que la conductivité thermique des semi-conducteurs pouvait être réduite en fabriquant des alliages de composés isomorphes [172] (composés de mailles cristallines proches) et dans les années 1970, le tellure de bismuth est devenu le matériau thermoélectrique par excellence en atteignant des  $ZT$  compris entre 0,75 et 1. En 1993, Hicks et Dresselhaus ont montré qu'en réduisant le nombre de dimensions des matériaux (couche mince, nanofil, nanopoudre), le rendement de conversion des générateurs thermoélectriques pourrait augmenter [173]. Les deux principaux effets observés seraient une forte diffusion (perte) des phonons aux multiples interfaces (joints de grain) induisant une diminution de la conductivité thermique de réseau, et des effets de confinement quantique des porteurs de charge qui modifient fortement les propriétés de transport électrique. Cette théorie a ensuite été confirmée puisqu'un facteur de mérite  $ZT$  de 3 à 550K pour le superréseau (multicouche périodique formée par la répétition d'un motif élémentaire constitué de couches successives chimiquement différentes) de type n de nanoparticules de  $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$  [174] et un  $ZT$  de 2,4 à 300K pour le superréseau de type p de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ont été obtenus [175]. Ces valeurs records sont évidemment encourageantes mais il faut garder à l'esprit que la fabrication de tels matériaux est délicate. Pour des applications à grande échelle un  $ZT$  supérieur à 4 est un but à atteindre. Cependant des dispositifs commerciaux utilisant des matériaux ayant un  $ZT$  autour de 1 sont déjà disponibles.

### **III.2. Générateur thermoélectrique et module Peltier**

La thermoélectricité peut être utilisée dans deux domaines d'application différents : la génération d'électricité (Seebeck) ou la réfrigération ou le chauffage (Peltier)

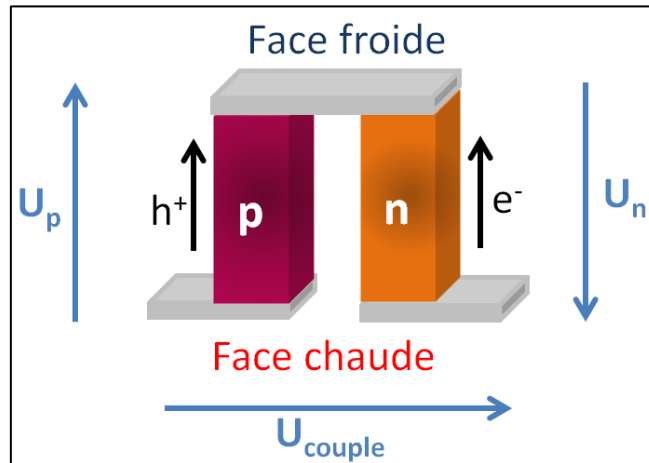
### III.2.a. Générateur thermoélectrique

Quelle que soit l'application, un module thermoélectrique est constitué d'une branche de type p avec un coefficient de Seebeck  $S$  positif et d'une branche de type n avec un coefficient de Seebeck négatif. Ces branches sont connectées par un métal ayant un faible coefficient de Seebeck que l'on considère en général comme nul. Ces branches sont connectées électriquement en série et thermiquement en parallèle. Lorsqu'on chauffe ou qu'on refroidit une face du dispositif, un gradient de température apparaît en générant une différence de potentiel grâce à l'effet Seebeck, comme le montre la Figure I-22.

$$U_{couple} = U_p + U_n \quad (I.31)$$

$$U_{couple} = S_n(T_f - T_c) + S_p(T_c - T_f) \quad (I.32)$$

$$U_{couple} = (S_n - S_p)(T_f - T_c) \quad (I.33)$$



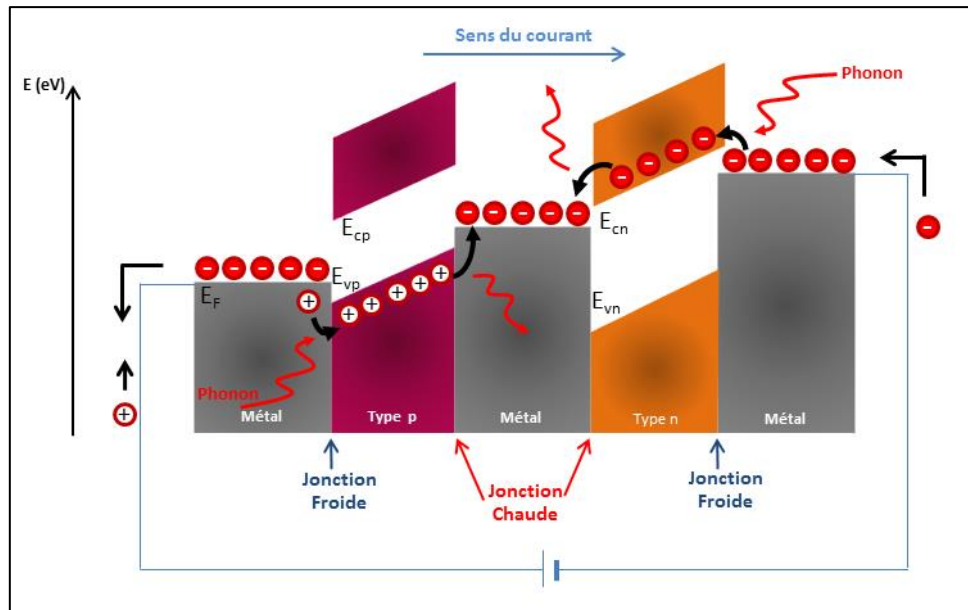
**Figure I-22 : Principe de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique constitué d'un couple p/n.**

### III.2.b. Module Peltier

Si maintenant, la jonction p-n de la Figure I-22 est traversée par un courant  $I$  sans imposer de gradient de température, les porteurs de charge vont absorber ou émettre une quantité de chaleur proportionnelle à ce courant  $I$  selon la formule :

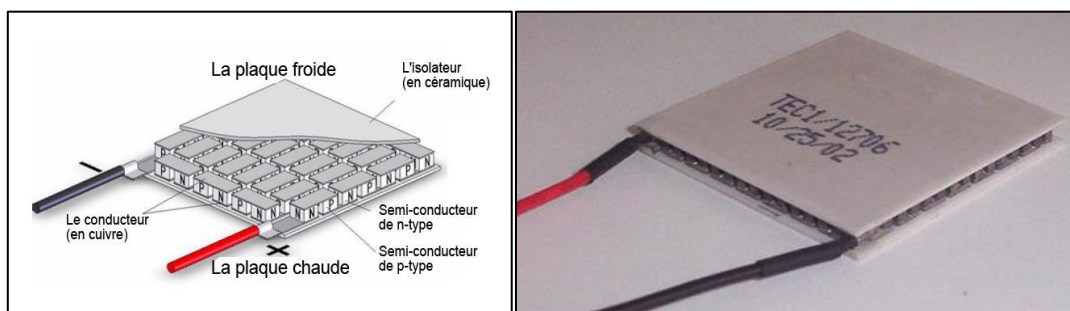
$$Q_{Peltier} = \Pi_{np} I \quad (I.34)$$

Avec  $\Pi_{np}$  : le coefficient de Peltier de la jonction p/n. et  $I$  le courant traversant cette jonction.



**Figure I-23 : Principe de fonctionnement basique d'un système de réfrigération thermoélectrique.**

La Figure I-23 illustre les mécanismes mis en jeu lorsque le courant circule du semi-conducteur p vers le semi-conducteur n. A la jonction métal-semi-conducteur n, les électrons doivent franchir une barrière d'énergie égale à  $E_{cn} - E_F$  pour atteindre la bande de conduction du semi-conducteur n, ils doivent donc consommer de la chaleur. La jonction se refroidit. Même principe à l'autre extrémité, où cette fois-ci les trous franchissent une barrière pour atteindre la bande de valence du semi-conducteur de type p. Là aussi, de l'énergie est consommée et la jonction se refroidit. Aux autres interfaces, les porteurs perdent de l'entropie, de l'énergie est libérée sous forme de chaleur, la jonction se réchauffe. Si le courant circule dans le sens opposé, les jonctions refroidies et réchauffées sont inversées.



**Figure I-24 : Schéma et photographie d'un module Peltier commerciale.**

Le principe peut alors être étendu à une succession de couples p/n où une jonction sur deux est refroidie. Ceci permet alors la fabrication de modules Peltier comme sur la Figure I-24 où toutes les jonctions similaires sont du même côté. Une face du dispositif se refroidit donc, alors que l'autre se réchauffe selon le sens du courant. Bien que ces dispositifs soient

gourmands en énergie, ils sont déjà commercialisés et utilisés notamment en laboratoire pour chauffer/ refroidir une surface ou encore pour fabriquer des glacières électriques.

### **III.2.c. Module thermoélectrique en couche mince**

Les modules thermoélectriques sont habituellement fabriqués à partir de blocs de matériaux inorganiques très denses. Toutefois, cette technique présente quelques limites notamment pour envisager la fabrication de modules thermoélectriques miniaturisés. Pour remédier à cela, certains groupes de recherche se sont intéressés au développement de générateurs thermoélectriques en couche mince. Ce type de dispositif pourrait permettre de fabriquer des microréfrigérateurs ou des microgénérateurs [176–178] pour de l'électronique portable de faible puissance par exemple pour transformer la chaleur du corps en électricité [179], pour des capteurs [180], ou encore pour des puces électrochimiques [181]. En plus d'offrir la possibilité de réduire considérablement la taille de ces modules, cette technique offre de nouvelles opportunités comme par exemple la flexibilité ou l'utilisation de matériaux organiques plus facilement déposables en couches minces.

### **III.3. Récent intérêt pour la thermoélectricité organique**

Des équipes travaillent actuellement sur le développement de modules thermoélectriques en couches minces utilisant des matériaux organiques et des matériaux hybrides polymères / oxydes métalliques. En plus d'offrir de nouvelles possibilités telles que la flexibilité, ces matériaux thermoélectriques non conventionnels sont abondants et pourraient être bon marché, non - toxiques et facilement mis en œuvre grâce à des procédés d'impression par exemple. Par ailleurs, il est bien connu que les matériaux thermoélectriques efficaces nécessitent une bonne conductivité électrique et un coefficient Seebeck élevé, mais aussi et paradoxalement, une mauvaise conductivité thermique. Les semi-conducteurs organiques dopés et les polymères conducteurs pourraient être une alternative intéressante puisque ces matériaux sont en mesure de montrer une faible conductivité thermique intrinsèque alors que leur conductivité électrique peut rester assez élevée. Faire varier le niveau de dopage du semi-conducteur organique permet alors facilement de déterminer l'optimal conduisant au meilleur compromis qui maximise le facteur de puissance  $S^2\sigma$  et donc le facteur de mérite  $ZT$ .

### **III.3.a. Polymères et hybrides**

Les premières publications sur les propriétés thermoélectriques de polymères ont débuté à la fin des années 1990 [182,183]. Les valeurs de  $ZT$  étaient de l'ordre de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ , ce qui est bien inférieur aux valeurs obtenues avec les matériaux inorganiques. Cependant, comparé aux matériaux inorganiques, les matériaux organiques et en particulier les polymères présentent certains avantages comme leur faible coût dû à l'abondance des ressources en carbone, une synthèse facile en générale, des procédés de mise en œuvre simples, une faible conductivité thermique et enfin une conductivité électrique pouvant être suffisamment élevée ce qui est important en vue de la potentielle application en thermoélectricité. Récemment les propriétés thermoélectriques des polymères tels que le polypyrrole, la polyaniline (PANI), le polythiophène (PTH), le poly(2,7-carbazole) et leurs dérivées ont attiré de plus en plus l'attention [184–186]. Le poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) est un des dérivés du polythiophène et est probablement le meilleur polymère conducteur disponible en terme de conductivité, de facilité de mise en forme et de stabilité. Le PEDOT est d'ailleurs produit à grande échelle et utilisé pour beaucoup d'applications telles que des condensateurs à électrolyte solide, des diodes électroluminescentes, des revêtements antistatiques, des cellules solaires et des transistors organiques. Yue et Xu ont rédigé une revue résumant les différents travaux effectués sur les propriétés thermoélectriques du PEDOT [187]. Le facteur de mérite de ce polymère en particulier a notamment fait un bon remarquable en 2011 lorsque Bubnova a obtenu un facteur de mérite  $ZT$  de 0,25 en dopant le PEDOT par l'anion Tosylates (Tos). Par la suite, ils sont parvenus à fabriquer un prototype d'un dispositif thermoélectrique par impression jet d'encre [188,189]. Plus récemment encore, Kim et al. ont obtenu en 2013 un  $ZT$  de 0,4 en ajoutant du diméthyl- sulphoxide (DMSO) à une solution de PEDOT:PSS pour améliorer sa conductivité électrique puis en traitant les films obtenus dans un bain d'éthylène glycol (EG) en contrôlant le temps d'immersion pour réduire le dopage du polymère et déterminer ce facteur de mérite remarquable [12].

Malgré une faible conductivité thermique, les polymères présentent une conductivité électrique tout de même un peu faible. Des matériaux thermoélectriques hybrides constitués d'un mélange organique/inorganique sont donc également étudiés afin de combiner la mauvaise conductivité thermique des polymères et les bonnes propriétés électriques des matériaux inorganiques. Ces matériaux composites sont fabriqués par mélange physique (compression), par mélange en solution ou par polymérisation in situ.

Tout d'abord la polymérisation in situ d'un polymère conducteur (PANI, PTH, PEDOT) entre les feuillets d'un oxyde métallique tel que l'oxyde de vanadium est une approche particulièrement intéressante [190–195]. L'intercalation de PANI dans un xerogel de  $V_2O_5$  permet de faire varier la conductivité électrique de  $10^{-4}$  à  $10^{-1}$  S/cm et le coefficient de Seebeck de -30 à -200  $\mu$ V/K en fonction du degré de polymérisation [191]. Ce matériau nanocomposite présente alors des propriétés électriques modulables en fonction de la quantité de polymère présente dans le volume.

D'autres composites ont aussi pu être fabriqués en mélangeant un polymère à des matériaux thermoélectriques plus conventionnels [196–200] ou encore à des nanotubes de carbone [201]. Le Tableau I-5 synthétise quelques valeurs de facteur de mérite obtenus avec des matériaux polymères ou hybrides.

**Tableau I-5 : Facteurs de mérite de quelques matériaux polymères et hybrides**

Matériau	ZT	Réf.
Ppy:PPpTS	$3,0 \cdot 10^{-2}$ à 423K	[202]
PANI:CSA	$1,1 \cdot 10^{-2}$ à 423K	[203]
PT:BF <sub>4</sub>	$2,9 \cdot 10^{-2}$ à 250K	[200]
PEDOT: PSS	0,4 à 300K	[12]
PEDOT:Tos	0,25 à 300K	[188]
PEDOT:PSS/Na <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	0,1 à 300K	[204]
PVAc/CNT	$6 \cdot 10^{-3}$ à 300K	[201]

### **III.3.b. Petites molécules dopées par co-sublimation sous vide**

Les propriétés thermoélectriques des petites molécules organiques semi-conductrices ont plus rarement été étudiées car elles présentent des conductivités plus faibles que les polymères conducteurs. Sumino et al. semblent être les seuls à s'être intéressé au facteur de puissance des semi-conducteurs dopés. Il ont étudié le dopage de type n du C60 par du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [205] ainsi que le dopage de type p du pentacène par F<sub>4</sub>-TCNQ [41] puis, après avoir trouvé les conditions de dépôt maximisant le facteur de puissance, ils ont pu fabriquer un prototype d'un dispositif thermoélectrique en couche mince constitué de deux branches de type n et de deux branches de type p alternées. Il ont notamment pu démontrer que la somme des thermo tensions de toutes les cellules était en accord avec la tension du dispositif global, prouvant ainsi la faisabilité de tels dispositifs [205] organiques en couches minces.

Leo et al. ont souvent systématiquement mesuré le coefficient Seebeck des différents dopages qu'ils ont étudiés mais n'ont jamais essayé de fabriquer un dispositif thermoélectrique à base de semi-conducteurs organiques [21]. Ils mesuraient plutôt le coefficient Seebeck afin d'étudier les propriétés de transport des matériaux organiques dopés car ce coefficient est en effet riche d'informations [206,207].

### **III.4. Coefficient de Seebeck**

La mesure d'une tension de Seebeck, qui est induite lorsqu'un gradient de température est appliqué à un échantillon, est un outil puissant pour caractériser les semi-conducteurs organiques. Rappelons ici, qu'expérimentalement, le coefficient de Seebeck d'un semi-conducteur est défini par :

$$S \approx -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{I.26})$$

Les phénomènes mis en jeu dans l'effet Seebeck peuvent être compris de la manière suivante : dans un métal ou un semi-conducteur, la distribution énergétique des porteurs de charge est déplacée vers les états d'énergie plus élevée grâce au chauffage. Par conséquent, si une zone du matériau est plus chaude que l'autre, les porteurs de charge de la zone chaude ont plus d'énergie en moyenne et ceci provoque un déplacement par diffusion vers la partie froide responsable de la différence de potentiel observée. Lorsque l'accumulation de charges augmente aux deux extrémités, un champ électrique opposé au courant de diffusion s'établit, ce qui limite la tension générée. Si les électrons sont les charges dominantes, la partie froide sera chargée négativement et si les trous sont dominants, la partie froide sera chargée positivement. Le coefficient de Seebeck permet donc l'identification des porteurs de charge majoritaires.

Une expression générale de  $S$  valable quel que soit le mécanisme de transport a été déduite par Fritzsche [208]. Il est parti de la relation de Thomson  $\Pi = ST$  et du fait que le coefficient de Peltier  $\Pi$  soit défini comme étant l'énergie par unité de charge portée par les électrons. La contribution d'un électron à  $\Pi$  est proportionnelle à sa contribution à la conductivité électrique totale.



$$\Pi = -\frac{1}{e} \int (E - E_F) \frac{\sigma'(E)}{\sigma(E)} dE \quad (\text{I.35})$$

où  $e$  est la charge élémentaire,  $\sigma'(E) = \frac{d\sigma}{dE}$  la conductivité différentielle au niveau d'énergie  $E$  :

$$\sigma(E) = \int \sigma'(E) dE \quad (\text{I.36})$$

Sachant que

$$S = \frac{\Pi}{T} \quad (\text{I.37})$$

On peut écrire :

$$S(T) = \frac{k_B}{e} \frac{\int \sigma'(E) \frac{E_F(T) - E}{k_B T} dE}{\int \sigma'(E) dE} \quad (\text{I.38})$$

Dans le cas d'un semi-conducteur conventionnel à une seule bande de conduction sans états dans le gap entre  $E_c$  et  $E_v$ , l'équation précédente peut être simplifiée :

$$S(T) = \frac{k_B}{e} \left( \frac{E_F(T) - E_v}{k_B T} + A_v \right) \quad \text{pour un matériau de type p} \quad (\text{I.39})$$

$$S(T) = -\frac{k_B}{e} \left( \frac{E_c - E_F(T)}{k_B T} + A_c \right) \quad \text{pour un matériau de type n} \quad (\text{I.40})$$

Où  $A_v$  et  $A_c$  sont des constantes de diffusion, qui peuvent être négligées si l'énergie cinétique des porteurs est faible, c'est-à-dire lorsque le niveau de Fermi est loin des bords des bandes ( $E_c - E_F \gg k_B T$  ou  $E_F - E_v \gg k_B T$ ).

Les équations précédentes peuvent donc encore être simplifiées :

$$S(T) = \frac{E_F(T) - E_v}{eT} \quad \text{pour un matériau de type p} \quad (\text{I.41})$$

$$S(T) = -\frac{E_c - E_F(T)}{eT} \quad \text{pour un matériau de type n} \quad (\text{I.42})$$

En conclusion, on voit aisément par ces équations que le signe du coefficient de Seebeck permet effectivement de déterminer si la conductivité est dominée par les électrons et les trous et que ce coefficient est lié à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le bord de la bande de transport. Par conséquent, la mesure du coefficient de Seebeck est un outil puissant pour caractériser les semi-conducteurs dopés.

Dans les semi-conducteurs organiques où il n'y a pas de structure de bande les équations de Fritzsche précédentes ne sont pas complètement valides. On définit alors un niveau de transport  $E_{Tr}$  comme étant l'énergie moyenne des porteurs de charge contribuant à la conductivité divisée par la distribution de la conductivité.

$$E_{Tr} = \frac{\int E \sigma'(E) dE}{\int \sigma'(E) dE} = \frac{1}{\sigma} \int E \sigma'(E) dE \quad (I.43)$$

Par conséquent, les équations (I.41) et (I.42) deviennent :

$$S(T) = \frac{E_F(T) - E_{Tr}}{eT} \quad (I.44)$$

Dans la distribution de Boltzmann pour les semi-conducteurs non dégénérés, les équations (I.15) et (I.16) peuvent finalement être reprises et exprimées en fonction du coefficient de Seebeck.

$$n_{e,h} \propto e^{-\frac{|E_F - E_{Tr}|}{k_B T}} = e^{-\frac{|Se|}{k_B}} \quad (I.45)$$

## IV. Conclusion

Les semi-conducteurs organiques offrent de nouvelles opportunités comparés aux semi-conducteurs conventionnels qu'ils soient petites molécules ou polymères. Ces semi-conducteurs particuliers présentent des propriétés de transport quelque peu différentes des semi-conducteurs organiques du fait du rôle essentiel joué par les interactions coulombiennes, les défauts et le désordre. Alors que dans les semi-conducteurs conventionnels, la conduction des charges se fait par un transport de bande, elle s'effectue plutôt par saut entre des états localisés dans les semi-conducteurs organiques, ce qui complique la compréhension des mécanismes de conduction.

Malgré cela, ces matériaux ont trouvé leur place dans diverses applications telles que les OLEDs, les cellules OPV, les transistors à effet de champ ou encore dans des dispositifs thermoélectriques avec souvent les mêmes objectifs : permettre le développement de technologies bas coût, flexibles et éventuellement semi-transparentes. Toutefois ces technologies nécessitent encore des améliorations, notamment en termes d'efficacité et de stabilité qui pourraient être obtenues en diminuant les résistances de contact aux électrodes grâce à l'utilisation de couches d'interfaces. Alors que les cellules photovoltaïques à base de polymères utilisent souvent des oxydes métalliques comme couche d'interface, leurs homologues à base de petites molécules peuvent inclure des couches de semi-conducteurs organiques relativement conductrices dopées et déposées par co-sublimation sous vide.

La caractérisation de ces semi-conducteurs dopés passe évidemment par des mesures de conductivité électrique qui est le paramètre le plus incontournable pour prouver l'augmentation du nombre de porteurs de charge induit par l'ajout de dopant. Toutefois, la mesure du coefficient Seebeck s'avère être aussi un outil puissant pour caractériser un semi-conducteur dopé. Il renseigne notamment sur le signe des porteurs dominants, la position du niveau de Fermi par rapport à un niveau de transport et bien évidemment sur le pouvoir thermoélectrique, c'est-à-dire la capacité à transformer un flux de chaleur en électricité (et inversement).

Les matériaux thermoélectriques inorganiques habituellement utilisés sont compactés, friables, toxiques, et coûteux. Ils ne permettent donc pas la fabrication de dispositifs flexibles, miniatures et bon marché. Après avoir présenté un bref état de l'art sur les dispositifs thermoélectriques en couches minces, nous avons mis l'accent sur le fait que récemment, les propriétés thermoélectriques de matériaux organiques ont été étudiées et ont montré des performances encourageantes en jouant sur le niveau de dopage de ces matériaux afin d'optimiser leur pouvoir de conversion.

Nous proposons donc dans ce rapport une étude détaillée du dopage de quelques semi-conducteurs organiques en caractérisant ces matériaux par des mesures de conductivité électrique couplées à des mesures de coefficient Seebeck afin de discuter des mécanismes de transport effectifs au sein de ces couches. Par la suite, nous nous intéresserons à l'utilisation de ce type de matériau en tant que couche de transport dans des cellules photovoltaïques à base de polymères et enfin nous présenterons les travaux préliminaires effectués en vue d'utiliser ces couches minces dopées dans des dispositifs thermoélectriques organiques.



## **Chapitre II : Dopage de semi-conducteurs organiques par co-sublimation : propriétés physiques et de transport**



Le transport des porteurs de charges joue un rôle crucial dans les dispositifs électroniques organiques (OLED, OPV, OFET) et pour le rendre efficace, c'est-à-dire avec peu de pertes ohmiques, des couches de transport très conductrices sont nécessaires. De plus, l'injection (dans les OLED) ou l'extraction (dans les OPV) efficace des charges nécessite des barrières énergétiques faibles et/ou des zones de charges d'espace fines qui peuvent être traversées par effet tunnel. Un dopage stable et contrôlé permet justement de déplacer la position du niveau de Fermi vers l'état de transport pour réduire ces pertes ohmiques et faciliter l'injection/extraction des charges au niveau des contacts.

Dans ce chapitre, des semi-conducteurs organiques 'petites molécules' dopés de manière contrôlée par co-sublimation sous vide sont étudiés. Dans un premier temps, le dopage de type n de deux matériaux habituellement utilisés comme transporteurs d'électrons, le C60 et le NTCDA, par le carbonate de césium  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  sera discuté, puis, dans un second temps, le dopage de type p du ZnPc, du pentacène et du MeO-TPD par le  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ , bien connu dans le domaine, sera analysé. Dans tous les cas, une étude systématique de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique a été effectuée en fonction de la concentration en dopants et de la température pour tenter d'utiliser des modèles théoriques afin d'expliquer les mécanismes de conduction mis en jeu et d'évaluer la position du niveau de Fermi.

## **I. Fabrication et caractérisation de couches de semi-conducteurs organiques dopées par co-sublimation**

### **I.1. Fabrication de couches minces dopées par co-sublimation sous vide**

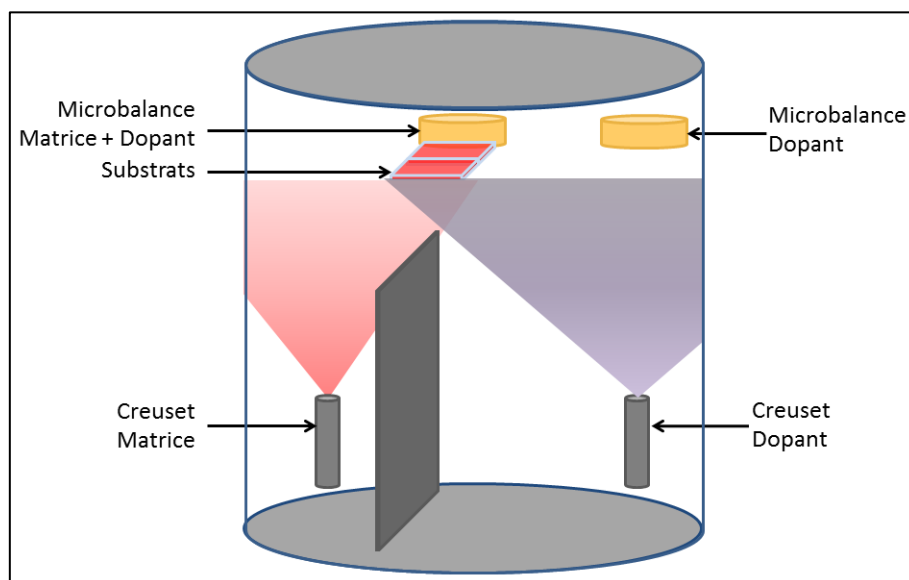
#### **I.1.a. Principe de la co-sublimation**

L'évaporation et la sublimation sous vide sont des techniques de dépôt par voie physique (PVD) très utilisées pour fabriquer des couches minces de matériaux qu'ils soient métalliques, organiques ou inorganiques. Ici, uniquement l'évaporation thermique par effet Joule est utilisée, c'est-à-dire qu'un creuset conducteur contenant le matériau à déposer est chauffé en y faisant circuler un courant électrique jusqu'à l'évaporation du matériau qui se recondense sur les substrats. Notons que les matériaux organiques passent généralement

directement de l'état solide à l'état gazeux. On parle donc de sublimation. Ceci est effectué sous un vide poussé (de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar) pour permettre aux vapeurs d'atteindre les substrats sans réagir avec d'autres atomes en phase gazeuse dans l'enceinte, et pour limiter l'ajout d'impuretés dans le film provenant des gaz résiduels présents dans l'enceinte.

### I.1.b. Appareillage

La chambre d'évaporation utilisée dans ce travail peut atteindre un vide de  $10^{-6}$  mbar grâce à une pompe turbomoléculaire. Elle permet d'évaporer deux matériaux en même temps grâce à deux sources contenant en principe le semi-conducteur principal (matrice) d'un côté et le dopant de l'autre. Les substrats sont positionnés dans l'enceinte au-dessus des sources comme indiqué sur la Figure II-1.



**Figure II-1 : Configuration classique de la chambre de co-sublimation sous vide.**

Connaissant les densités des matériaux (déterminées préalablement), deux microbalances à quartz à hauteur des substrats permettent de contrôler les vitesses de dépôt (en nm/s) de chaque matériau et de les réguler automatiquement grâce à une boucle de rétroaction sur les puissances des sources. Notons que les positions des substrats et des microbalances sont entièrement modulables. En configuration classique, les substrats sont une dizaine de centimètres au-dessus des sources et plus proches de la source de la matrice. Une microbalance est positionnée au plus près des substrats et une autre au-dessus de la source de dopant. Une paroi située entre les deux sources empêche les molécules de la matrice d'atteindre cette deuxième microbalance afin de lire la vitesse exacte associée au dopant. La microbalance proche des substrats mesure quant à elle la quantité de dopant et de matrice.



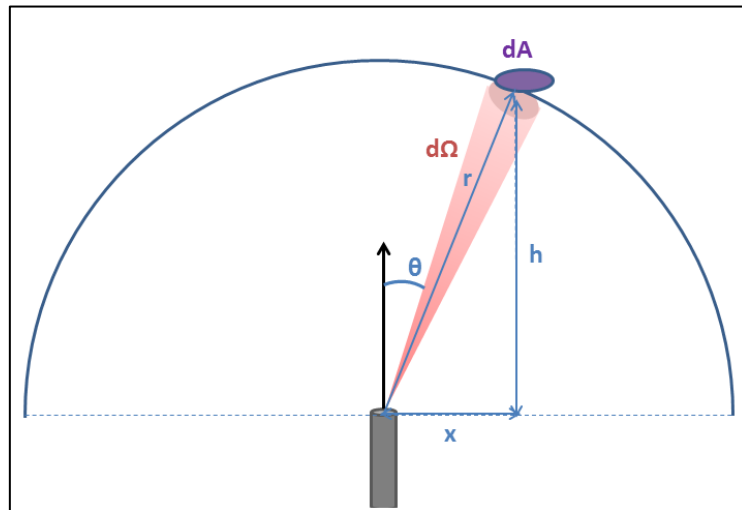
Grâce à des calculs assez simples et quelques essais expérimentaux, la quantité de dopant au niveau des substrats peut être déterminée, ce qui permet d'en déduire la quantité de matrice et donc la concentration en dopants.

### **I.1.c. Concentration en dopant en fonction de la position des échantillons**

Soit  $M_0$  la masse de produit évaporée pendant la durée  $t$  du dépôt. La probabilité qu'une molécule quitte le creuset dans la direction de l'angle solide  $d\Omega$  formant un angle  $\theta$  avec la normale (Figure II-2) est donnée par :

$$dp = \frac{(n + 1)\cos^n(\theta)}{2\pi} d\Omega \quad (\text{II.1})$$

Où  $n$  est un facteur d'amortissement qui dépend essentiellement du matériau sublimé (densité, coefficient d'adsorption) et de la vitesse de dépôt considérée.



**Figure II-2 : Illustration de la loi d'évaporation.**

La quantité totale de matière  $dM_e$  (en g) ayant été projetée dans l'angle solide  $d\Omega$  est donc donnée par :

$$dM_e = M_0 \frac{(n + 1)\cos^n(\theta)}{2\pi} d\Omega \quad (\text{II.2})$$

Avec  $M_0$  la quantité totale de matière ayant été évaporée dans tout l'espace.

En divisant par le temps de dépôt  $t$ , on obtient :

$$\frac{dM_e}{t} = \frac{M_0}{t} \frac{(n+1)\cos^n(\theta)}{2\pi} d\Omega = v_e \frac{(n+1)\cos^n(\theta)}{2\pi} d\Omega \quad (\text{II.3})$$

Où  $v_e$  est la vitesse d'évaporation pendant le dépôt en g/s et  $\frac{dM_e}{t}$  la vitesse d'évaporation en g/s dans l'angle solide  $d\Omega$ . Si on considère des dépôts uniquement sur des substrats horizontaux avec l'élément de surface  $dA$ , l'angle solide est donné par la relation  $d\Omega = \frac{\cos(\theta)}{r^2} dA$ . L'équation (II.3) devient alors :

$$\frac{dM_e}{t} = v_e \frac{(n+1)\cos^{n+1}(\theta)}{2\pi r^2} dA \quad (\text{II.4})$$

Si on considère maintenant la quantité de matière  $dM_d$  déposée sur la surface  $dA$ , on a :

$$\frac{dM_d}{t} = \rho \cdot v_d \cdot dA \quad (\text{II.5})$$

Avec  $v_d$ , la vitesse de dépôt en nm/s et  $\rho$  la masse volumique des matériaux (en g/cm<sup>3</sup>)

En admettant que toutes les molécules ayant quitté le creuset dans l'angle solide  $d\Omega$  se recondensent sur la surface  $dA$ , la simple conservation de la matière implique que :

$$\frac{dM_e}{t} = \frac{dM_d}{t} \quad (\text{II.6})$$

D'où:

$$v_d = \frac{v_e}{2\pi\rho} \frac{(n+1)\cos^{n+1}(\theta)}{r^2} \quad (\text{II.7})$$

Or  $r = (x^2 + h^2)^{1/2}$  et  $\cos(\theta) = h/r$ , on peut donc écrire :

$$v_d = \frac{(n+1)v_e}{2\pi\rho} \frac{h^{n+1}}{(h^2 + x^2)^{\frac{3+n}{2}}} \quad (\text{II.8})$$

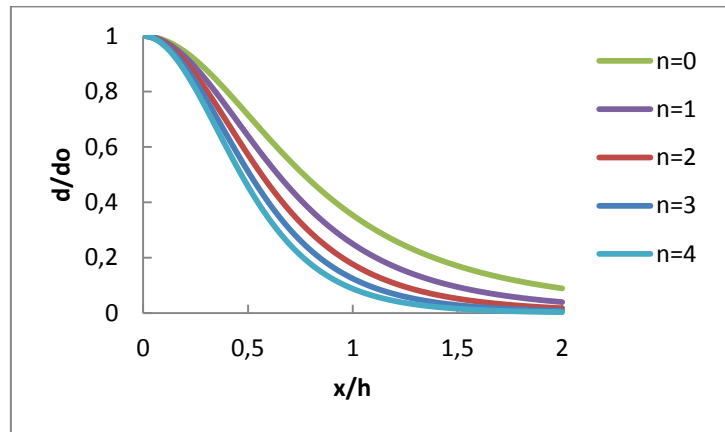
Pour une hauteur  $h$  fixée, il est aisé de diviser la vitesse de dépôt  $v_d$  en un point quelconque par la vitesse de dépôt  $v_{d0}$  au point particulier juste au-dessus de la source supposée ponctuelle ( $x=0$ ). On élimine alors la composante inconnue  $v_e$  et on obtient :

$$\frac{v_d}{v_{d0}} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right)^{\frac{3+n}{2}}} \quad (\text{II.9})$$

Ce qui est équivalent à :

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right)^{\frac{3+n}{2}}} \quad (\text{II.10})$$

Avec  $d_0$  et  $d$  les épaisseurs déposées sur des échantillons horizontaux positionnés à une même hauteur respectivement juste au-dessus de la source et à une distance  $x$ .



**Figure II-3 : Rapport des épaisseurs  $d/d_0$  en fonction du rapport  $x/h$  pour différents exposants  $n$ .**

On remarque sur la Figure II-3 que plus  $n$  est important, plus l'épaisseur décroît rapidement avec la distance à la source.

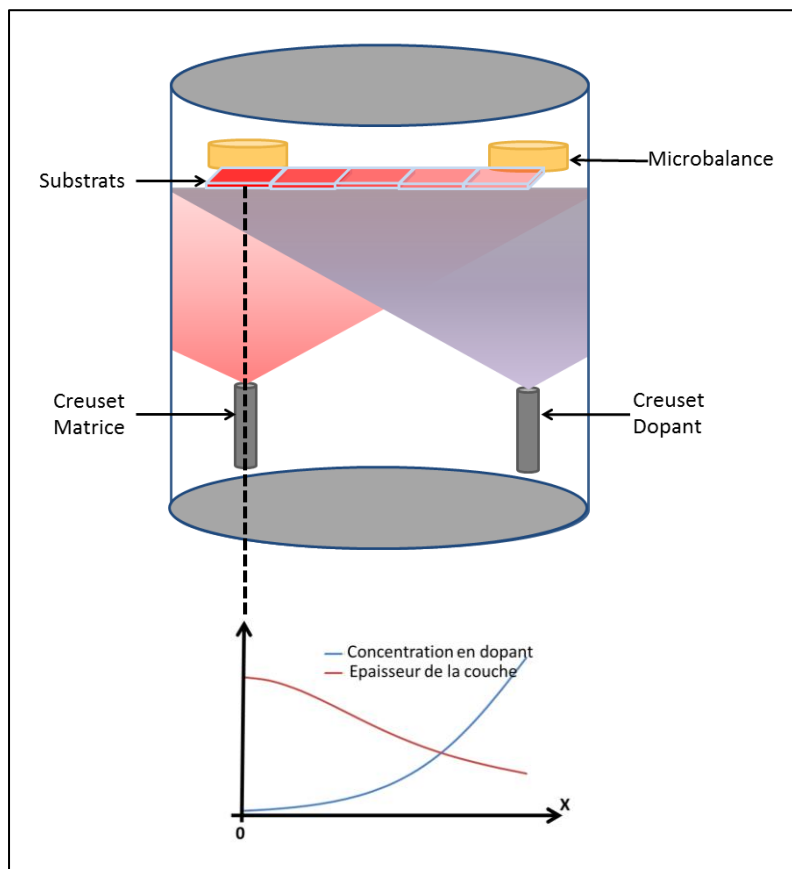
Ce type de modélisation est particulièrement utile pour la co-sublimation où plusieurs matériaux sont déposés en même temps et où il est impossible de dissocier les vitesses correspondant à chacun des matériaux au plus proche du substrat.

### I.1.d. Gradient de concentration et calcul de ratio molaire

Nous nous plaçons maintenant dans le cas où deux matériaux sont co-sublimés : une matrice et son dopant. Nous définissons le ratio molaire RM comme étant :

$$RM = \frac{N_D}{N_M} = \frac{\rho_D v_D}{M_D} \frac{M_M}{\rho_M v_M} \quad (\text{II.11})$$

Avec  $N_D$  et  $N_M$  le nombre de molécules de dopant et de matrice,  $\rho_D$  et  $\rho_M$  leur masse volumique (ou densité),  $v_D$  et  $v_M$  leur vitesse de dépôt et enfin  $M_D$  et  $M_M$  leur masse molaire.



**Figure II-4 : Configuration de la chambre de sublimation pour étudier l'influence de la concentration en dopants sur des substrats disposés en ligne entre les sources.**

Dans la pratique, la détermination de ce ratio demande donc de connaître  $v_D$  et  $v_M$  précisément au niveau des substrats. Or, en configuration classique (Figure II-1), la microbalance proche des substrats ne peut différencier dopant et matrice en même temps. Cependant, la microbalance au-dessus du creuset dopant, ne mesure que la quantité de dopant. En évaporant uniquement le dopant (ou en masquant temporairement le creuset matrice), le facteur entre les deux microbalances peut être déterminé, puis par différence, la vitesse de

dépôt correspondant à la matrice peut être calculée. Cette technique est effectuée, une fois les concentrations optimales déterminées.

Toutefois, pour trouver rapidement les concentrations en dopants optimales de façon reproductible, nous avons développé une méthode consistant à déposer à vitesse constante les deux matériaux sans paroi entre les deux creusets sur une ligne de substrats situés à une hauteur  $h$  entre les sources (Figure II-4). Grâce à cette technique, un gradient de concentration en dopants est obtenu en un seul dépôt, ce qui minimise les erreurs dues à l'expérience et permet donc l'obtention de résultats assez cohérents et fiables.

Nous modélisons le dépôt de chaque matériau grâce à la loi (II.9) vu précédemment afin de calculer les ratios molaires en chaque point. Remarquons que la vitesse  $v_{d0}$  de la matrice est supérieure à celle du dopant. On a donc une décroissance de la vitesse de dépôt globale et donc de l'épaisseur lorsque l'échantillon s'éloigne de la position située au-dessus de la matrice. Ces variations semblent influencer les caractéristiques électriques des couches de manière négligeable face aux variations beaucoup plus primordiales de la concentration en dopants. En effet, une fois les propriétés optimales déterminées, les vitesses et les épaisseurs ont été modifiées en conservant un ratio molaire constant. Les variations observées n'étaient pas assez significatives pour pouvoir les attribuer à l'épaisseur ou à la vitesse de dépôt sachant que de plus l'erreur pouvant être commise dans le calcul du ratio molaire d'un dépôt à l'autre n'est pas négligeable. En effet, d'une expérience à l'autre le niveau de remplissage des creusets, le vide, les variations involontaires de la vitesse d'évaporation, le 'crépitement' des poudres organiques, la durée du dépôt, le temps entre la fabrication et la caractérisation peuvent différer. Tous ces paramètres expérimentaux mal maîtrisés restent identiques dans la méthode proposée, d'où une meilleure fiabilité des résultats.

Lorsque les ratios molaires intéressants et les vitesses de dépôt associées ont été déterminés, les échantillons sont fabriqués 2 par 2 à l'identique comme sur la Figure II-1 en adaptant les vitesses de dépôt de chaque matériau.

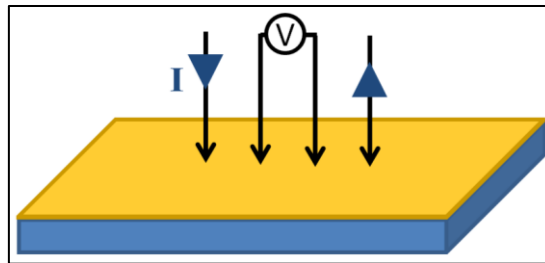
## I.2. Méthodes de caractérisation

### I.2.a. Mesure de la conductivité électrique par la méthode des 4 pointes

La conductivité électrique est évidemment la mesure de premier choix pour caractériser les couches dopées. Plusieurs techniques existent pour mesurer la conductivité électrique de couches minces : sonde 4 pointes, effet Hall, spectroscopie d'impédance. Les résultats présentés ici utilisent la méthode des 4 pointes. Cette technique peut être utilisée dès lors que l'épaisseur  $d$  de la couche est négligeable devant les autres dimensions de cette couche. Deux pointes servent à injecter un courant dans la couche et deux pointes servent à mesurer la tension. On a alors la résistance surfacique donnée par la formule générale :

$$R_{\square} = K \frac{V}{I} \quad (\text{II.12})$$

Où  $R_{\square}$  est la résistance de surface (en  $\Omega/\square$ ),  $I$  est le courant injecté (en A),  $V$  est la tension mesurée (en V) et  $K$  est un coefficient dépendant de la géométrie de la position des pointes. La sonde que nous utilisons est constituée de 4 pointes alignées et équidistantes comme schématisées sur la Figure II-5. Dans ce cas, le coefficient  $K$  vaut  $\pi/\log(2)$ .



**Figure II-5 : Mesure de conductivité électrique par la méthode des 4 pointes en ligne.**

La conductivité  $\sigma$  (en S/cm) peut alors être déterminée en utilisant la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R_{\square} d} \quad (\text{II.13})$$

La résistance surfacique maximale pouvant être mesurée est de  $10^{10} \Omega/\square$ . Pour une épaisseur de couche comprise entre 100 et 1000 nm, ceci équivaut à une conductivité minimale entre  $10^{-6}$  et  $10^{-5}$  S/cm.

### **I.2.b. Mesure du coefficient de Seebeck**

Le coefficient de Seebeck  $S$  (en  $\mu\text{V/K}$ ) est mesuré à l'aide de deux pointes chauffantes munies de thermocouples et reliées à un électromètre. La mesure se fait en deux temps. Tout d'abord une tension  $\Delta V_1$  est mesurée lorsque la différence de température  $\Delta T_1$  est inférieure à 2K, puis une pointe est chauffée jusqu'à obtenir une différence de température  $\Delta T_2$  supérieure à 9K. La tension  $\Delta V_2$  correspondant à cette différence de température est alors mesurée. Ces deux mesures permettent de tenir compte de la tension d'offset de l'appareillage et de l'éliminer en calculant  $S$  par la relation suivante :

$$S = - \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{\Delta T_2 - \Delta T_1} \quad (\text{II.14})$$

L'échantillon est posé sur un plateau chauffant et sous vide primaire pour d'éventuelles mesures en fonction de la température.

### **I.2.c. Microscopie à force atomique**

La microscopie à force atomique (AFM) est un type de microscopie à balayage haute résolution jusqu'à l'échelle nanométrique. Cet appareil est constitué d'un levier flexible avec une pointe très aiguisée à son extrémité pouvant se déplacer dans toutes les directions grâce à un tube piézoélectrique. Le levier est généralement à base de silicium et le rayon de l'extrémité de la pointe est de l'ordre du nanomètre. Lorsque la pointe s'approche de la surface de l'échantillon, les forces entre la pointe et l'échantillon provoquent une déflexion du levier. Les forces mises en jeu peuvent être de différentes natures : il peut s'agir de forces mécaniques de contact, de forces de Van der Waals, de forces de capillarité, de forces électrostatiques ou magnétiques. Le mouvement du levier est quantifié grâce à un laser réfléchi du levier vers un cadran de photodiodes. Le courant généré par les photodiodes varie donc en fonction de la position du point d'impact du laser sur le cadran et donc de la déflexion du levier reflétant la surface au cours du balayage (Figure II-6).

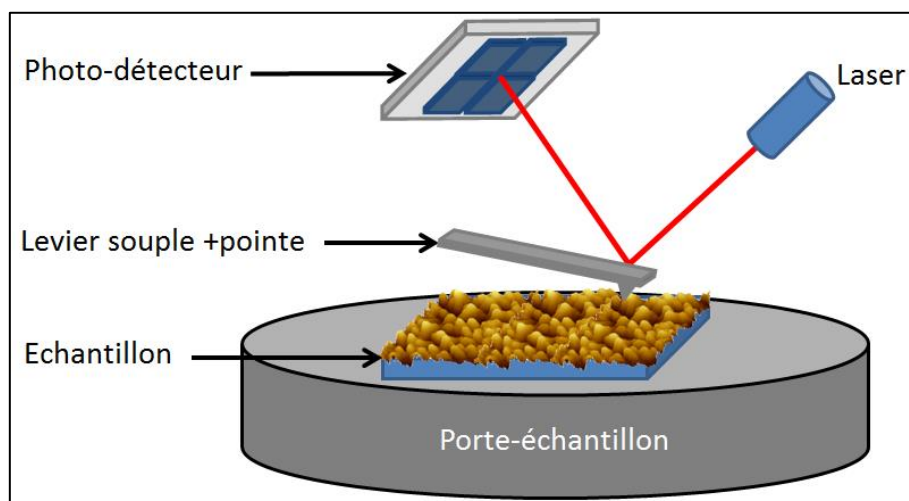
L'AFM peut fonctionner selon 3 modes :

- Mode contact : dans ce mode, les forces répulsives lorsque la pointe appuie sur la surface sont utilisées. Le levier est alors dévié et la rétroaction s'effectue sur la direction de cette déviation.

- Mode tapping (contact intermittent) : dans ce mode, le levier oscille à sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude. En approchant la pointe de la surface, l'amplitude des oscillations diminue. La rétroaction s'effectue alors sur cette variation d'amplitude.

- Mode non-contact : dans ce mode, la pointe ne touche pas l'échantillon. La pointe oscille à sa fréquence de résonance et lorsqu'elle s'approche à 1-10 nm de la surface, les forces attractives de Van der Waals ou autres deviennent importantes et provoquent une diminution de la fréquence de résonance. Ce mode utilise donc une boucle de rétroaction sur la déviation de la fréquence de résonance.

L'AFM utilisé dans cette étude est le modèle CSI-Nano-Observer en mode tapping. Les images sont traitées à l'aide du logiciel Gwyddion permettant également d'effectuer des calculs statistiques tels que la rugosité de surface (RMS : Root Mean Square ou moyenne quadratique).



*Figure II-6 : Schéma de principe de l'AFM.*

#### **I.2.d. Mesure d'épaisseurs**

Les épaisseurs de toutes les couches fabriquées ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique (Bruker Dektak XT). Cette technique utilise une fine pointe (de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre) balayant la surface de la couche. Une variation d'épaisseur comme une marche ou une rayure fait varier la position de la pointe et permet de déterminer la différence de hauteur entre les deux niveaux, soit l'épaisseur de la couche.



## II. Dopage de type n par le carbonate de césium $\text{Cs}_2\text{CO}_3$

Des métaux alcalins comme le lithium ou le césium, présentent un très faible travail de sortie et pourraient être utilisés comme contacts efficaces d'injection d'électrons. Cependant leur dépôt est assez complexe et demande des précautions supplémentaires. En revanche, les sels de métaux alcalins tels que le fluorure de lithium (LiF) ou le carbonate de césium ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) peuvent être évaporés thermiquement et se sont avérés être de bons dopants de polymères d'interface pour améliorer l'injection et le transport des électrons par la cathode métallique dans des diodes électroluminescentes à base de polymères (PLED) [209–211]. En particulier, le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a également été utilisé par la suite pour doper des semi-conducteurs organiques comme indiqué dans le Tableau I-2 du chapitre I afin d'augmenter leur conductivité. Dans cette partie, les dopages du fullerène  $\text{C}_{60}$  et du NTCDA par le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  seront présentés et analysés en vue de leur utilisation dans des cellules photovoltaïques organiques et dans des dispositifs thermoélectriques organiques. En effet le potentiel d'ionisation du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  évaporée (probablement décomposé principalement en  $\text{CsO}_2$  [212]) est compatible avec l'affinité électronique de ces deux semi-conducteurs organiques comme l'indique le Tableau II-1 qui reprend également les caractéristiques physiques et les paramètres de dépôt de chaque matériau utilisé dans cette partie.

**Tableau II-1: Paramètres de dépôt et propriétés électroniques du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_{60}$  et NTCDA non dopés**

Matériau	Masse molaire (g/mol)	Densité	$T_{\text{sub}}$ (°C)	n (équ. (II.10))	Fournisseur (Référence)	AE (eV)	PI (eV)	Conductivité intrinsèque (S/cm)	Mobilité ( $\text{cm}^2/(\text{V.s})$ )
$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	325,8	4	620	1	Aldrich (255645)	2,2 [212]	4,0 [212]	x	x
$\text{C}_{60}$	720,6	1,6	410	3	Aldrich (572500)	4,0 [213]	6,3 [213]	$10^{-8}$ [21]	4,9 [214]
NTCDA	268,2	1,2	260	3	Aldrich (N818)	4,0 [213]	8,0 [213]	$5.10^{-8}$ [73]	$3.10^{-3}$ [215]

## **II.1. Dopage du fullerène C<sub>60</sub> par Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

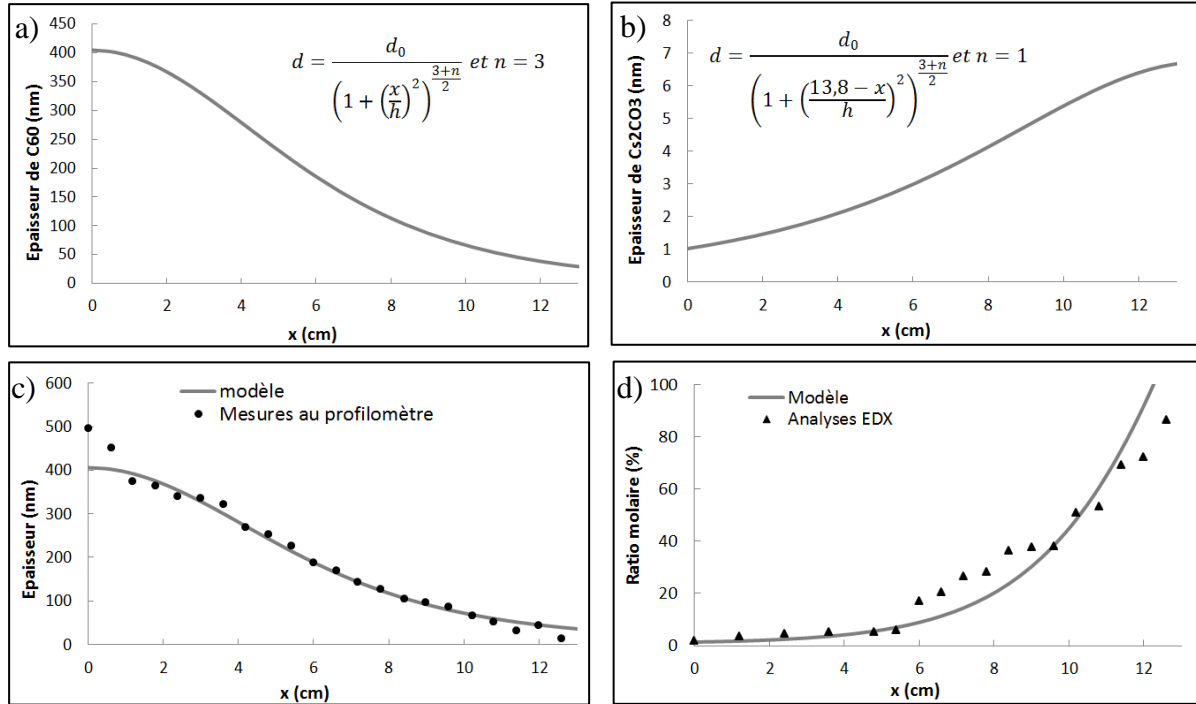
Le C<sub>60</sub> fait partie de la famille des fullerènes, c'est-à-dire des composés entièrement constitués d'atomes de carbone assemblés sous une forme particulière telle qu'une ellipsoïde, un tube ou encore une sphère. Le C<sub>60</sub> a été le premier fullerène ayant été découvert en 1985 [216]. Il est composé de 60 atomes de carbone formant 12 pentagones et 20 hexagones assemblés sous la forme d'une cage sphérique similaire à un ballon de football. Il présente une mobilité des électrons remarquablement élevée (jusqu'à 4,9 cm<sup>2</sup>/(V.s)) [214]. Par conséquent, cette molécule est très souvent utilisée comme couche de transport d'électrons dans des cellules OPV. Il était donc intéressant d'étudier le dopage de type n de ce matériau dans ce travail. Son affinité électronique d'environ 4 eV [213] demande un dopant de type n ayant un potentiel d'ionisation du même ordre de grandeur ou plus faible pour permettre le transfert de charge et donc le dopage. Plusieurs études de dopage du C<sub>60</sub> ont déjà été effectuées et des conductivités supérieures au S/cm ont pu être atteintes en utilisant des dopants moléculaires comme le Cr<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub> et le W<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub> [96,97] comme l'indique l'état de l'art du tableau I-2 dans le chapitre 1. En particulier, Sumino a montré que le C<sub>60</sub> pouvait être dopé par le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans une structure bicouche et présenter de bonnes propriétés thermoélectriques [205]. Sachant que ces deux matériaux avaient déjà été utilisés séparément avec succès dans des cellules OPV entre la couche active et la cathode tout en présentant une faible conductivité, l'étude du mélange en volume C<sub>60</sub>:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pouvant potentiellement présenter une conductivité élevée, a alors été considéré comme premier choix en vue de son utilisation dans des dispositifs photovoltaïques et thermoélectriques.

### **II.1.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage**

#### **II.1.a.i. Fabrication des échantillons et détermination du taux de dopage**

Tout d'abord une série d'échantillons de C<sub>60</sub> dopés par du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été réalisée en utilisant la procédure décrite en I.1.d en positionnant une série de substrats en ligne à une hauteur h de 11 cm entre les 2 sources de matériau distantes de 13,8 cm. La vitesse de dépôt du C<sub>60</sub> étant plus importante que la vitesse de dépôt du dopant, une décroissance de l'épaisseur est observée lorsque la distance échantillon/source de C<sub>60</sub> augmente. Cette décroissance peut être modélisée par l'équation (II.10) appliquée aux dépôts des deux matériaux en utilisant les épaisseurs mesurées par les microbalances à quartz avec les densités

$d_{C60}=1,6$  et  $d_{Cs_2CO_3}=4$ . En sommant les contributions sur l'épaisseur de chaque matériau, on modélise l'épaisseur totale de la couche que l'on compare aux épaisseurs mesurées au profilomètre mécanique.



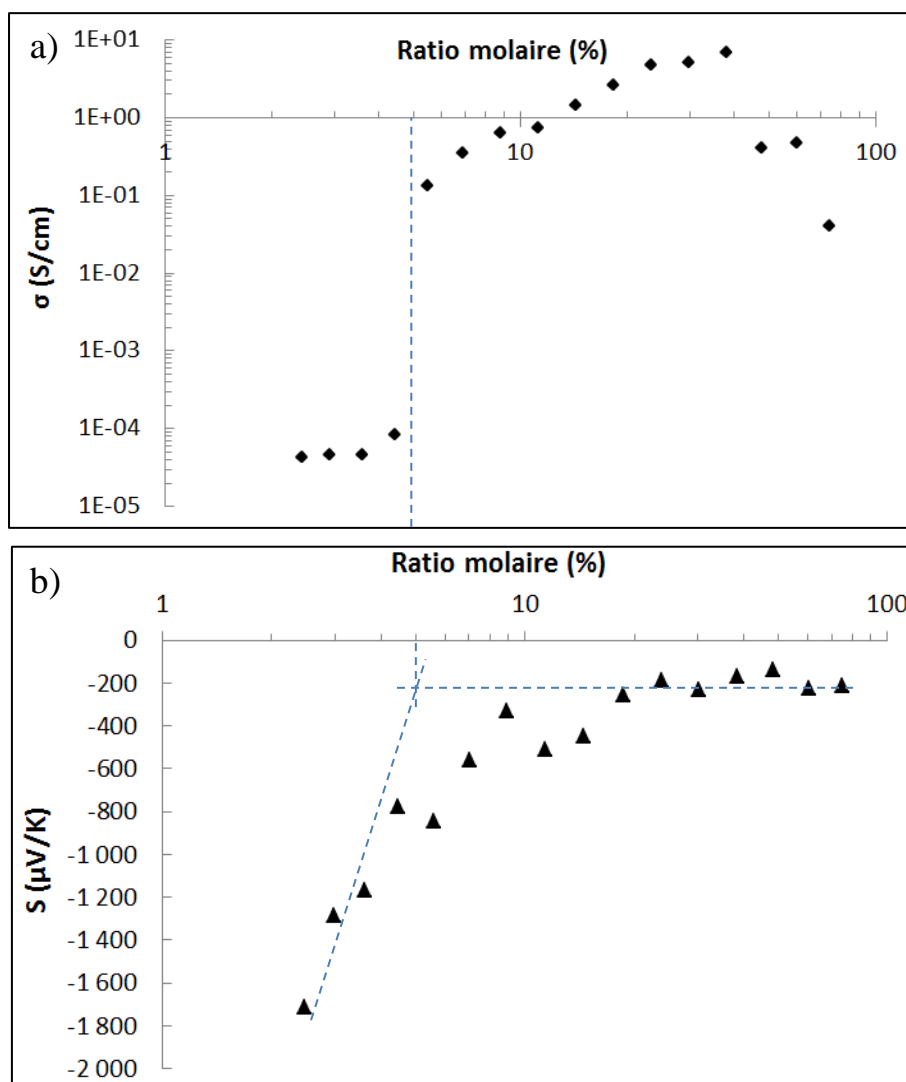
**Figure II-7 : Evolution de l'épaisseur et de la concentration en dopant sur des échantillons de C60 dopés par du  $Cs_2CO_3$ . Modélisation de l'épaisseur de C60 (a), modélisation de l'épaisseur de  $Cs_2CO_3$  (b), modélisation et mesures de l'épaisseur totale (c), modélisation et mesures du ratio molaire (d).**

Avec  $n=3$  pour le C60 et  $n=1$  pour le  $Cs_2CO_3$ , les épaisseurs mesurées vérifient relativement bien le modèle (Figure II-7). A partir de cela, nous pouvons déterminer le ratio molaire de chaque échantillon grâce à l'équation (II.11). Ces ratio molaires ont ensuite été mesurés expérimentalement à l'aide d'un microscope électronique muni d'un analyseur EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) qui permet de mesurer la quantité d'atomes de césium  $N_{Cs}$  et la quantité d'atomes de carbone  $N_C$  sur une certaine surface de l'échantillon et donc d'en déduire le rapport  $N_{Cs_2CO_3}/N_{C60}$ . L'analyse EDX est effectuée sur la surface maximale mesurable ( $9 \text{ mm}^2$ ) afin d'obtenir une mesure statistiquement plus fiable.

Les résultats expérimentaux présentés sur la Figure II-7-d ne coïncident pas parfaitement avec le modèle pour certains échantillons. Cependant, compte tenu des erreurs de mesures de l'analyse EDX notamment liées à la détection difficiles des atomes légers de carbone, le modèle peut être considéré comme valide pour nos applications.

### II.1.a.ii. Influence du taux de dopage

Les échantillons fabriqués ont ensuite été caractérisés électriquement en fonction du taux de dopage. La conductivité électrique représente la mesure de premier choix pour quantifier l'influence du dopage. Toutes les couches minces fabriquées ont donc été mesurées à la température ambiante par la méthode des 4 pointes décrite dans le paragraphe I.2.a. Les résultats obtenus sont montrés Figure II-8-a.



**Figure II-8 : Evolution des propriétés électriques du C60 dopés par du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 300K en fonction du ratio molaire. Conductivité électrique (a), coefficient de Seebeck (b).**

Sachant que la conductivité du C60 non dopée est de l'ordre de  $10^{-8}$  S/cm [21], il est évident que l'ajout d'une faible quantité de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (de l'ordre du pourcent) dans une matrice augmente la conductivité de 3 ordres de grandeurs jusqu'à  $10^{-5}$  S/cm. La conductivité électrique continue ensuite d'augmenter linéairement jusqu'à un ratio molaire d'environ 38% pour atteindre un maximum de 6,6 S/cm. Remarquons qu'un saut brutal de la conductivité est

observé autour de 5% où la conductivité passe de  $10^{-4}$  à  $10^{-1}$  S/cm. L'origine de ce saut, qui a été observé sur toutes les séries de mesure effectuées, peut être attribuée à un phénomène classique de percolation (Figure II-8-a). Ce type d'évolution de la conductivité du C60 en fonction de la concentration en dopant a déjà été mis en évidence dans le cas de fullerènes exposés à une vapeur de potassium ou de césium [72,217]. Haddon et al. ont montré que le maximum de conductivité était atteint entre 0 et 1 atome de césium par molécule de C60 avant d'atteindre une phase conductrice 'post-percolation'.

Pour des concentrations supérieures à 38%, la conductivité chute rapidement. Ce phénomène peut s'expliquer par un changement de morphologie de la couche provoquant une diminution de la mobilité des électrons. Comme les molécules de dopant sont de nature différente, leurs propriétés diffèrent de celles des molécules de la matrice. Une substitution des molécules mène donc à un changement du paysage électronique dans la couche [218]. De plus, pour une forte concentration de dopant, un phénomène d'aggrégation provoquant une séparation des phases dopant et matrice peut se produire. En effet, les images au microscope électronique de la Figure II-9 couplées à des analyses EDX locales ont montré, qu'à forte concentration, le carbonate de césium s'aggrave et forme des points puis des bâtonnets riches en atomes de Cs. Dans ce cas, la surface de transfert de charge est diminuée et des molécules de carbonate de césium contenues dans les agrégats ne sont plus disponibles pour transférer leurs électrons au C60. De plus, les images AFM de la Figure II- 10 à plus petite échelle révèlent également un changement de structure de la couche de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Il semblerait, en effet, que la rugosité de surface (RMS) augmente en fonction du taux de dopage et que pour l'échantillon dopé à 35% des pics de l'ordre de 70 nm de hauteur apparaissent. Ces pics correspondent vraisemblablement à des petits agrégats riches en césium similaires à ceux observés au MEB sur la Figure II-9. Ces modifications morphologiques pourraient être responsables d'une diminution de la mobilité entraînant la baisse de la conductivité observée pour les échantillons fortement dopé (RM>35%).

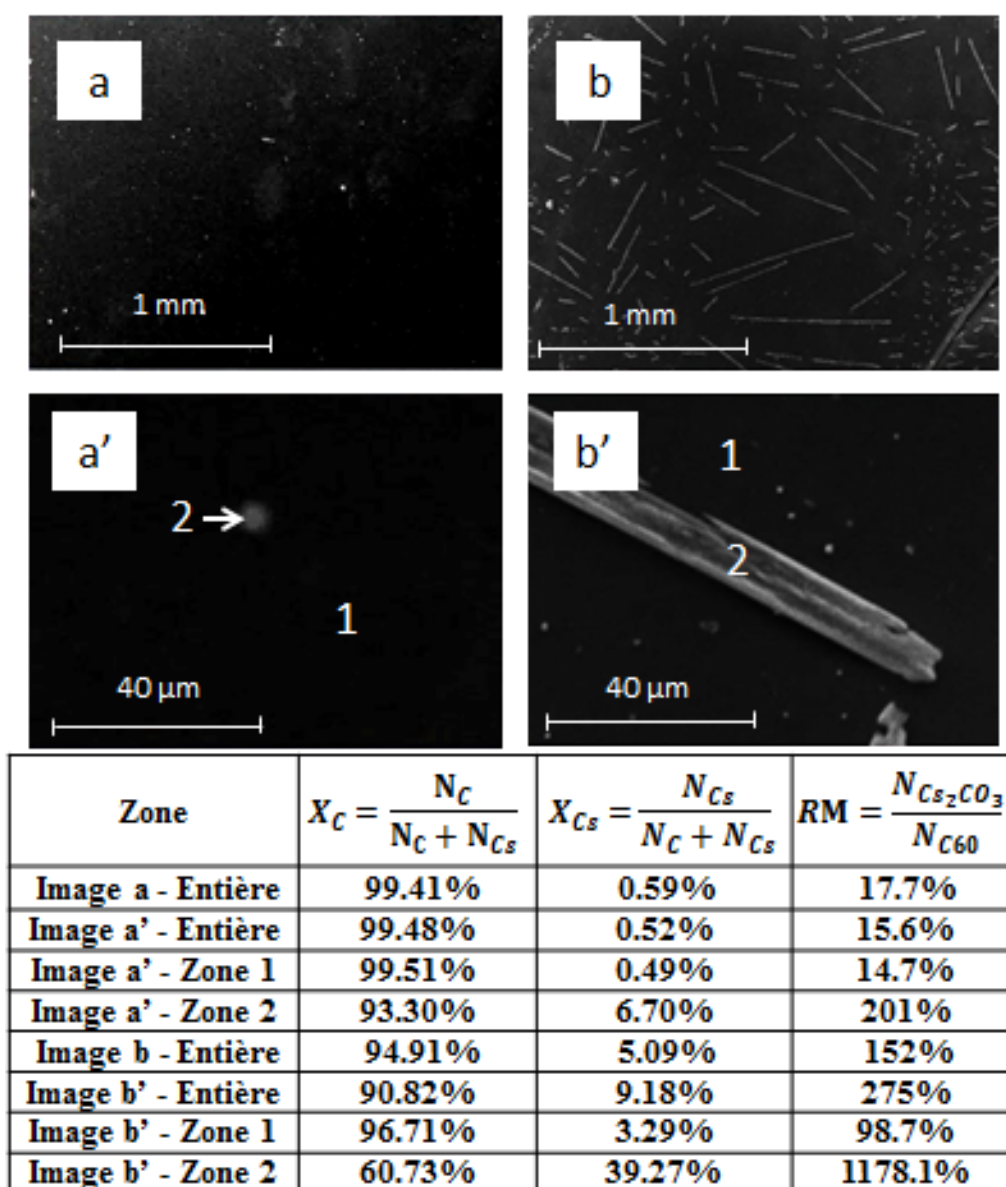
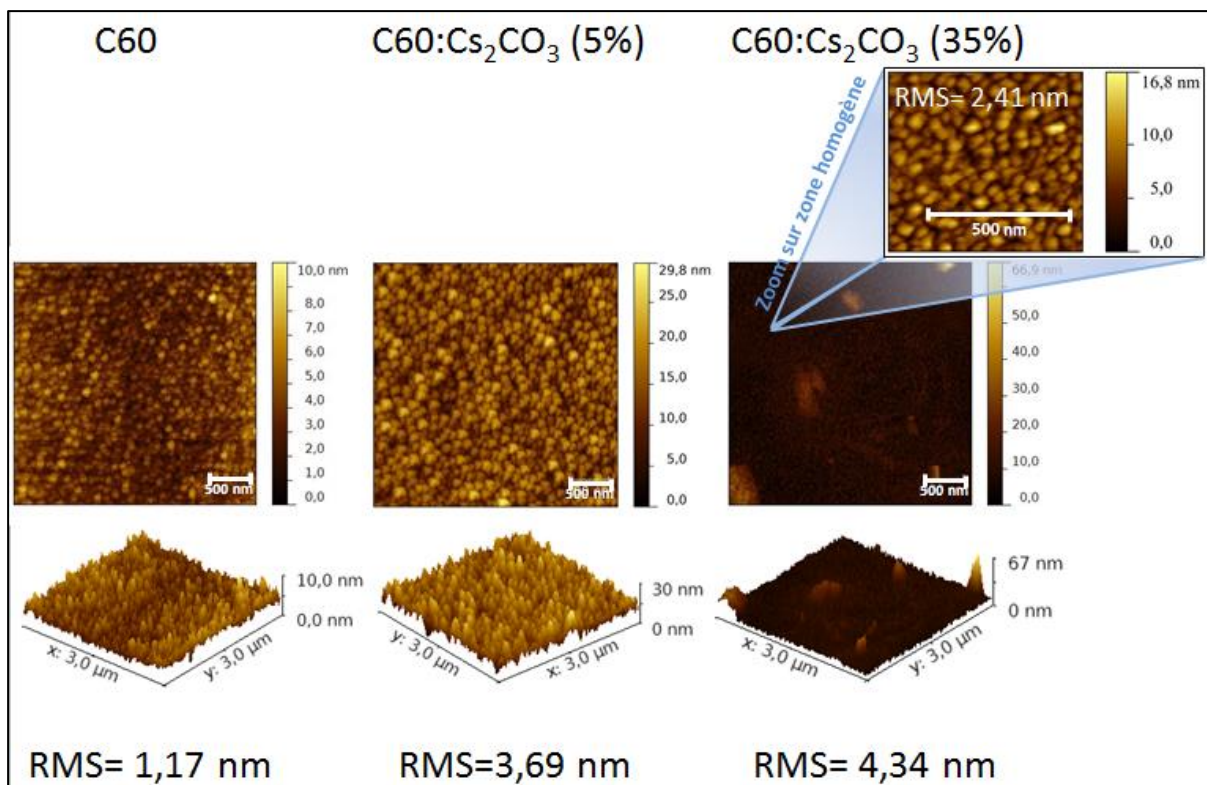


Figure II-9 : Images MEB et analyses EDX de 2 films de C60 dopés par du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> avec 2 ratios molaires différents.



**Figure II- 10 : Images AFM de films de C60 de 200 nm dopés par  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  à différentes concentrations.**

Parallèlement, le coefficient Seebeck a été mesuré à température ambiante en fonction du ratio molaire grâce à la procédure décrite dans le paragraphe I.2.b. Tout d'abord, le coefficient Seebeck demeure de signe négatif pour des ratios molaires variant de 1 à 75% ce qui confirme que les porteurs majoritaires sont des électrons et que l'augmentation de la conductivité est liée à une augmentation de la concentration en électrons grâce à un transfert du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  vers le C60. Le coefficient Seebeck diminue en valeur absolue de -1715 à -171  $\mu\text{V/K}$  lorsque la concentration en dopant augmente de 1 à 38% (maximum de la conductivité).

L'évolution du pouvoir thermoélectrique du C60 dopé par du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Figure II-8-b) confirme le saut de conductivité observé précédemment. On note une transition autour de 5% d'un état semi-conducteur de type n (puisque S est négatif et grand) vers un état semi-conducteur dégénéré où le coefficient Seebeck oscille autour de -200  $\mu\text{V/K}$ . Pour mieux comprendre les phénomènes de transport qui règnent dans ces matériaux, nous allons, dans le paragraphe suivant, étudier l'évolution de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique avec la température pour différents ratios molaires autour de la transition observée.



### II.1.b. Dépendance en température

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principaux résultats concernant l'étude de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température du C60 dopé par le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Les mesures ont été réalisées sous vide primaire pour différents ratios molaires sur une gamme de températures de 20 à 100°C. Par ailleurs, nous nous contenterons d'indiquer les différents modèles avec les lois associées qui nous ont permis d'interpréter les phénomènes de transport régnant dans ces systèmes organiques.

Pour commencer, nous avons tracé l'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température sur la Figure II-11.

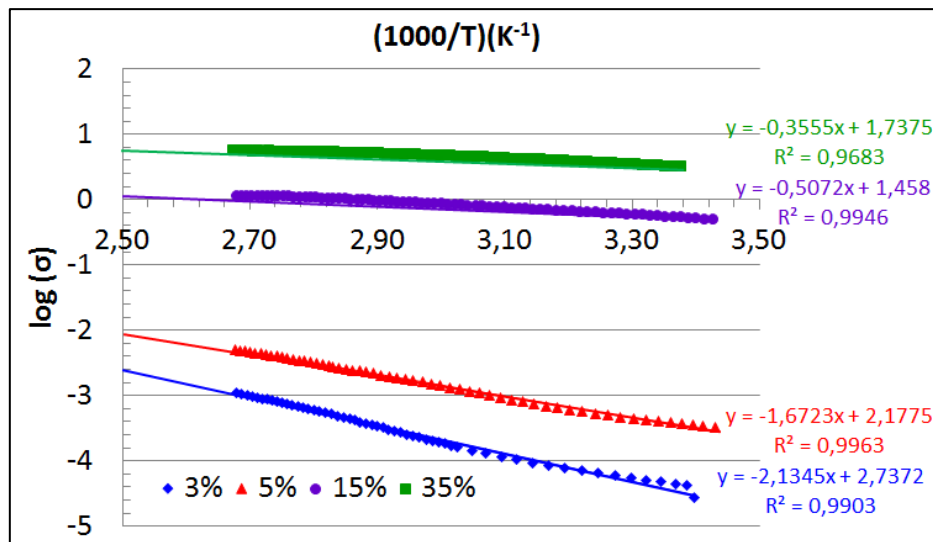


Figure II-11 :  $\text{Log}(\sigma) = f(1000/T)$  pour des couches de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 200 nm d'épaisseur.

On constate un comportement thermiquement activé suivant une loi de type Arrhénius en  $\exp(-\frac{E_{act}}{kT})$ . La conductivité augmente avec la température même pour des taux de dopage importants (35%). Le mécanisme de saut thermiquement activé est, quant à lui, d'autant moins visible que le ratio molaire est élevé. Lorsque le taux de dopage est faible, la conduction est sans ambiguïté thermiquement activée avec une énergie d'activation de l'ordre de 424 meV pour un ratio molaire de 3% et de 332 meV pour 5%. La diminution de l'énergie d'activation correspond à des processus avec des états localisés toujours plus proches de  $E_F$ . Il est trop tôt pour préciser les mécanismes liés à cette évolution, mais nous pouvons rappeler les différents processus thermiquement activés qui sont rencontrés dans les semi-conducteurs amorphes et parfois utilisés pour interpréter les comportements de la conductivité des systèmes organiques [17]:



- *mécanisme de transport relatif à des états délocalisés qui contiennent des porteurs libres.* Il est généralement obtenu pour une température élevée où les porteurs libres ont une grande énergie d'activation donnée par la différence entre le bas de la bande de conduction (bande LUMO) et le niveau de Fermi  $E_C-E_F$  (ou entre le niveau de Fermi et le haut de la bande de valence (bande HOMO)  $E_F-E_V$ ).

- *mécanisme lié à des états localisés associés au désordre.* Il correspond à des sauts de porteurs localisés en  $E_A$  (énergie de l'état le plus bas de la queue de la bande de conduction) ou en  $E_B$  (énergie de l'état le plus haut de la queue de la bande de valence). L'énergie  $E_{act}$  est donnée par la relation  $E_A-E_F+W_1$  pour les électrons et  $E_F-E_B+W_1$  pour les trous où  $W_1$  représente l'écart énergétique entre deux niveaux localisés successifs des queues de bande apparaissant dans le schéma de bande des semi-conducteurs amorphes donné dans le chapitre I.

- *mécanisme assuré par des porteurs situés dans les états localisés au voisinage du niveau de Fermi.* Pour ces derniers, les énergies d'activation sont faibles et correspondent à des sauts au plus proche voisin (d'énergie d'activation  $W_2$ ). Il faut également noter qu'il existe aussi, autour de  $E_F$ , des processus de saut non thermiquement activés dits à distance variable (VRH) qui se produisent généralement à basse température. La loi de variation de la conductivité est alors de type :

$$\sigma \propto T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (II.15)$$

De façon alternative à ces mécanismes, un *modèle de transport par polaron* [219,220] est couramment utilisé en présence d'un fort désordre. Ce modèle ne fait pas appel au schéma de bande classique défini par Mott-Davis (comme nous l'avons vu dans le chapitre I) mais tient compte du couplage charge-réseau. On considère que les charges se déplacent avec le désordre qu'elles créent : lorsque la localisation de la charge par déformation du réseau est énergétiquement favorable, on a formation d'un polaron. Ce modèle de transport dépend fortement de la température ; pour des températures suffisamment élevées, les vibrations du réseau peuvent produire une configuration telle que les charges ont exactement le même niveau d'énergie dans le site atomique de départ que dans le site d'arrivée. Dans ces conditions, le déplacement du polaron, généré par une énergie thermique  $W_H$ , nécessite le seul effet tunnel de la charge entre les deux sites devenus momentanément équivalents. Ce

mécanisme associé à des états polaroniques, avec localisation des porteurs dans des puits dont la profondeur dépend de l'aptitude du réseau à se déformer, suit une loi de la forme :

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{\Delta E + W_H}{kT}\right) \quad (\text{II.16})$$

Où  $\Delta E = E_P - E_F$  ( $E_P$  correspond à l'énergie de liaison du polaron) et  $W_H$  est l'énergie d'activation lors de la conduction par saut de polarons.

Il faut noter également que du point de vue des états polaroniques, il peut exister du VRH à basse température pour un faible dopage. Nous venons de voir que la mise en évidence du phénomène de transport par polarons nécessite une étude de la conductivité continue en fonction de la température mais également du pouvoir thermoélectrique comme nous le montrerons ultérieurement.

D'autres modèles de transport ont été élaborés pour rendre compte du comportement électronique dans des structures hétérogènes dopées à différents niveaux. Kaiser a proposé un modèle général pour définir le comportement réel des polymères  $\pi$  conjugués dopés (cas d'un dopage suffisamment élevé). Initialement, il a construit [221] un modèle à deux domaines, l'un étant constitué des fibrilles (domaine 1) et l'autre des régions séparant les fibrilles (domaine 2) ; la résistivité résultante est donnée par la contribution de ces deux domaines :

$$\rho = \sigma^{-1} = f_1 \sigma_1^{-1} + f_2 \sigma_2^{-1} \quad (\text{II.17})$$

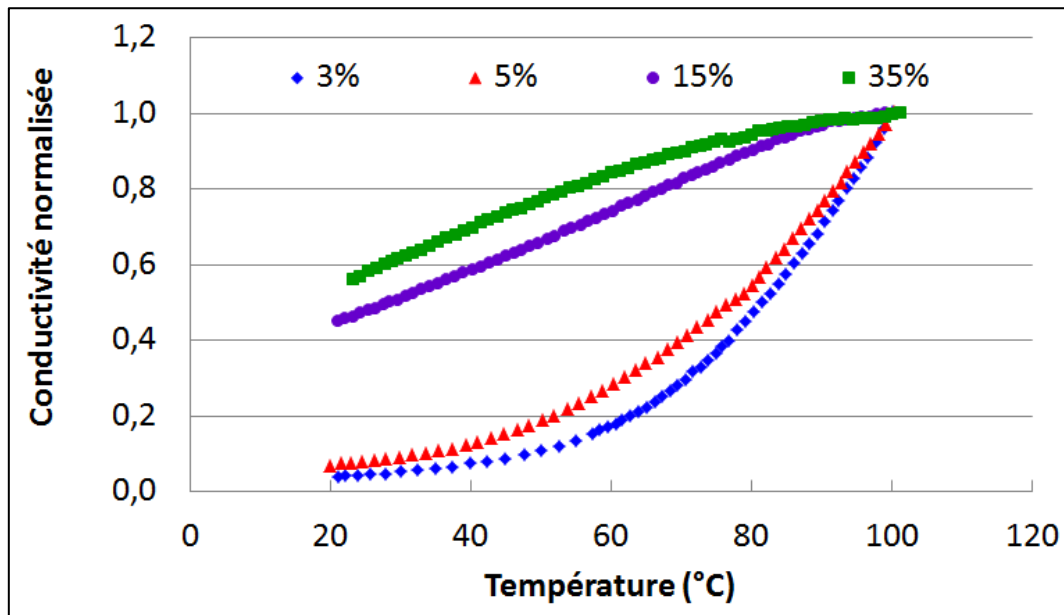
Où  $f_1$  et  $f_2$  sont des facteurs de formes dépendant de la longueur et de la section des chemins conducteurs. Dans le cas des dopages modérés mais suffisants de telle sorte que l'on puisse supposer que  $\sigma_1 \gg \sigma_2$ , on obtient  $\sigma \approx f_2^{-1} \sigma_2$  ou encore une expression de la forme  $\sigma \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^x$  avec  $\frac{1}{4} \leq x \leq 1$ . Pour des dopages élevés, Kaiser [222] a proposé plus tard de modifier le domaine interfibrille précédent en lui substituant deux domaines parallèles : l'un constitué des sauts interfibrilles (de résistivité  $\rho_3$ ) et l'autre correspondant à un métal désordonné (de résistivité  $\rho_4$ ), ce qui introduit un terme supplémentaire dans l'expression de la conductivité résultante :

$$\sigma^{-1} = f_1 \rho_1 + [(f_3 \rho_3)^{-1} + (f_4 \rho_4)^{-1}]^{-1} \quad (\text{II.18})$$

Pour ces systèmes hétérogènes fortement dopés, l'évolution métallique de la conductivité dans les zones très conductrices doit suivre une loi de type  $\sigma_4 \propto T^{1/2}$  et la conduction assistée par effet tunnel dans les zones barrière a la forme  $\sigma_3 \propto \exp\left(-\frac{T_c}{T+T_s}\right)^\gamma$  avec  $T_c$  et  $T_s$  des constantes. Si  $T_s=0$ , on retrouve le VRH-3D de Mott ( $\gamma = \frac{1}{4}$ ) ou l'expression de Sheng et Kafer pour des sauts entre ilots métalliques ( $\gamma = \frac{1}{2}$ ) [223].

Pour analyser les propriétés de transport en fonction du taux de dopage, on peut se reporter à l'article de Kaiser [224] dans lequel de nombreux exemples sur l'évolution de la conductivité normalisée de différents polymères conducteurs sont donnés.

La conductivité normalisée en fonction de la température représentée sur la Figure II-12 permet de visualiser correctement toutes les courbes à la même échelle sur un graphique unique. Dans tous les cas la conductivité augmente en fonction de la température. Cependant, des comportements différents peuvent être observés en fonction du niveau de dopage.



**Figure II-12 : Conductivité électrique normalisée en fonction de la température pour des couches de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 200 nm.**

Pour les échantillons les plus faiblement dopés ( $RM \leq 5\%$ ), la conductivité augmente de manière exponentielle avec la température, ce qui suggère un mécanisme de conduction thermiquement activé. Le niveau de Fermi se situe alors dans un gap assez large avec peu d'états. Ce comportement peut se rattacher à un processus de transport par polarons. Lorsque la conduction est assurée par des sauts de polarons assistés par phonons [225], l'énergie

nécessaire correspond à l'énergie de génération thermique des porteurs  $\Delta E$  à laquelle il faut ajouter l'énergie thermique  $W_H$  permettant le transfert du polaron. La mobilité du polaron est la somme de deux contributions : l'une associée au déplacement dans la bande polaronique, l'autre au déplacement par sauts. Ce mécanisme typique des matériaux organiques au voisinage et au-dessus de la température ambiante nécessite le seul effet tunnel de la charge, couplé avec le phénomène thermiquement activé qui génère l'évènement en coïncidence (même configuration vibrationnelle de deux sites adjacents qui nécessite pour le produire une énergie thermique  $W_H$ ) [226]. Pour évaluer  $W_H$ , il est nécessaire de connaître la valeur de  $\Delta E$  qui sera déterminée par la mesure du coefficient Seebeck et à partir de l'équation (I.44) dans le chapitre I. Dans le cas des polarons, cette expression du coefficient Seebeck (si on considère qu'il n'y a pas de transfert d'énergie vibrationnelle lors du saut) devient :

$$S(T) = -\frac{1}{eT} (E_p - E_F) \quad (\text{II.19})$$

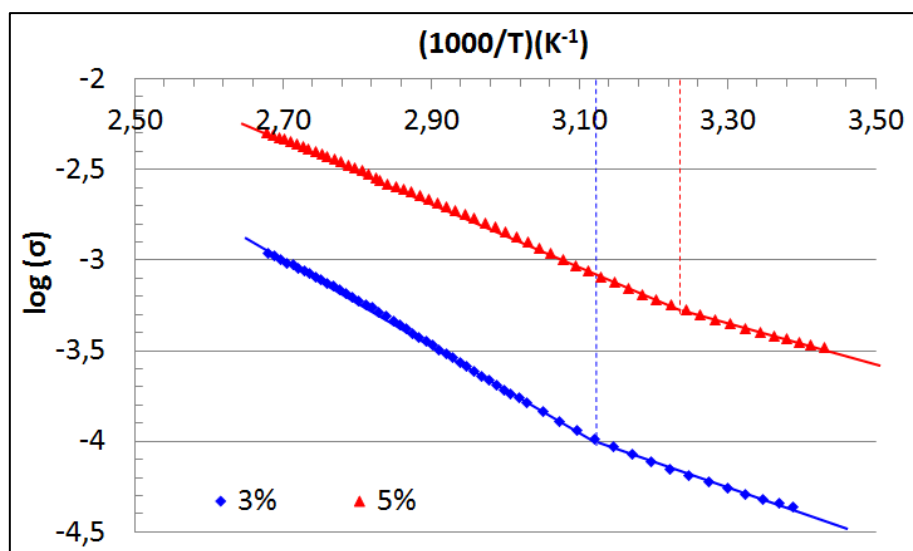
où  $E_p$  représente le niveau d'énergie polaronique atteint par les électrons.

Dans le Tableau II-2, nous avons reporté, d'une part, la différence d'énergie entre le niveau de transport et le niveau de Fermi, obtenu à température ambiante et, d'autre part, l'énergie d'activation  $W_H$  en fonction du taux de dopage. Ces différentes données nous permettent de suivre l'évolution de la position du niveau de Fermi avec le dopage de type n. Pour une énergie thermique  $W_H$  sensiblement égale à la moitié de l'énergie de liaison du polaron  $E_p$  (évènement en coïncidence) [226], il est alors possible de remonter à la position du niveau de Fermi après un calcul rapide qui montre que celui-ci se déplace vers la bande de conduction avec le dopage.

**Tableau II-2 : Différence d'énergie entre le niveau de transport et le niveau de Fermi comparée à l'énergie d'activation de la conductivité**

Energie (meV)	3%	5%	15%	35%
$E_{act}$	424	332	101	71
$\Delta E =  E_p - E_F $	192	180	59	50
$W_H = E_{act} - \Delta E$	232	152	42	21

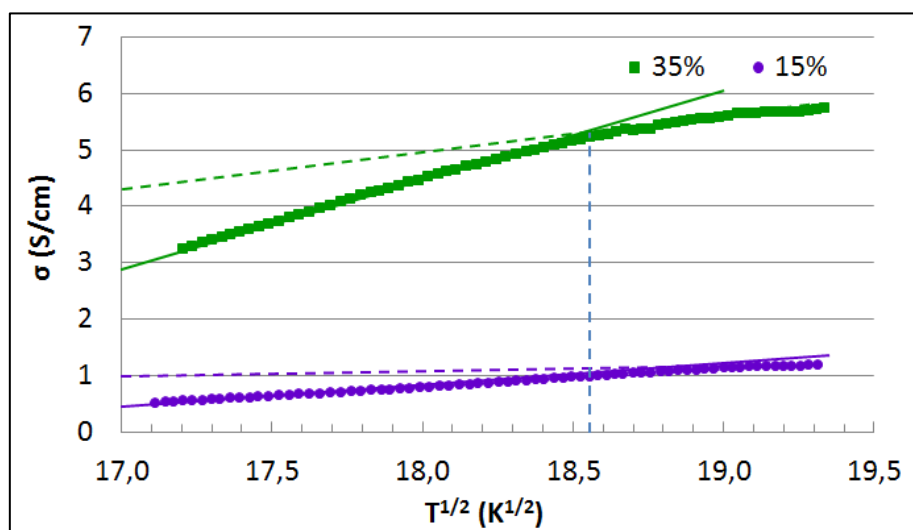
La position de  $E_F$  conditionne entre autre, un processus thermiquement activé ou non. Par conséquent, pour les faibles taux de dopage, la conduction est thermiquement activée.



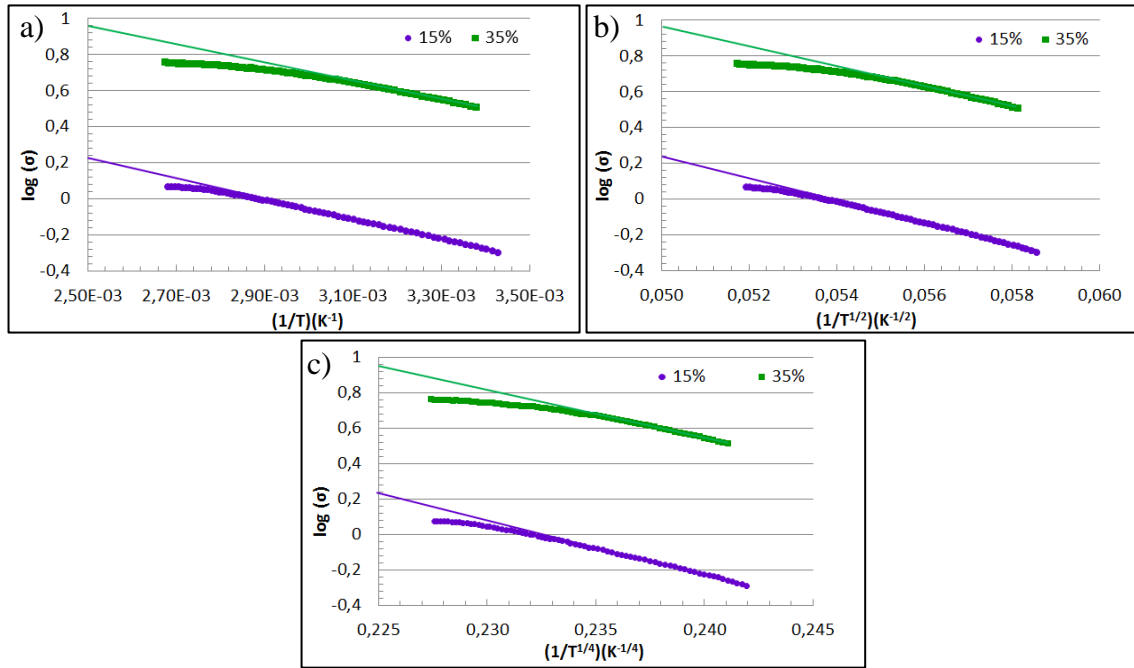
**Figure II-13 :  $\text{Log}(\sigma) = f(1000/T)$  pour des couches de  $\text{C60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$  faiblement dopées de 200 nm d'épaisseur.**

La Figure II-13 montre un changement de pente aux alentours de 50°C et 30°C pour RM=3% et 5% respectivement. Ceci pourrait correspondre à un changement de comportement au profit d'un autre mécanisme entre états localisés.

Pour les échantillons les plus dopés (RM=15 et 35%), la courbure s'inverse (Figure II-12). Cependant, cette conductivité ne correspond purement ni à une conduction de type métal amorphe ( $\sigma \propto T^{\frac{1}{2}}$ ), ni à une conduction de type VRH ( $\sigma \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^x$ ) comme le montre respectivement les courbes non linéaires de la Figure II-14 et de la Figure II-15.



**Figure II-14 :  $\sigma=f(T^{1/2})$  pour des couches de  $\text{C60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$  fortement dopées de 200 nm d'épaisseur.**



**Figure II-15 :  $\log(\sigma)=f(1/T^x)$  pour des couches de  $C60:Cs_2CO_3$  fortement dopées de 200 nm d'épaisseur : a)  $x=1$ , b)  $x=1/2$ , c)  $x=1/4$ .**

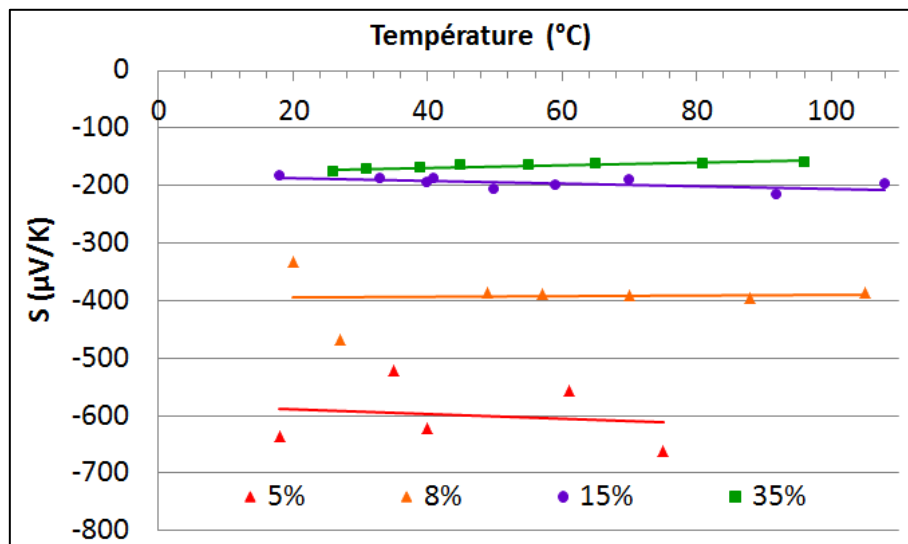
Comme il l'a déjà été observé par Kaiser dans des polymères conducteurs fortement dopés [224,227], il faut faire appel à un modèle hétérogène pour lesquels il est supposé qu'il existe des 'ponts' conducteurs entre les fibrilles. Plus le dopage est élevé, plus les régions barrières sont nombreuses et plus la température augmente, plus les phonons de cette zone frontière sont excités thermiquement. Ces phonons peuvent entraîner une 'rétrodiffusion' des porteurs et modifier l'évolution de la conductivité [227].

La conductivité est alors une moyenne pondérée de la conductivité assistée par effet tunnel de zones non métalliques (de la forme  $\sigma_3 \propto \exp\left(-\frac{T_c}{T+T_s}\right)^y$ ) et de la conductivité de zones dont la dépendance en température se rapproche d'un métal amorphe ( $\sigma$  variant en  $T^{1/2}$ ). Nous n'avons pas été en mesure de modéliser quantitativement cette approche sur notre gamme restreinte de températures (descendre à  $T=0K$  permettrait de vérifier qu'une conduction persiste à température nulle et de déterminer notamment  $T_c$  et  $T_s$ ).

Comme pour la conductivité, on distinguera différents régimes de dopage pour l'étude du coefficient Seebeck en fonction de la température (Figure II-16). A première vue, le coefficient Seebeck est sensiblement constant avec la température. Par ailleurs, pour des ratios molaires inférieurs à 5%, la mesure du coefficient Seebeck est délicate en raison de la faible conductivité de l'échantillon. C'est la raison pour laquelle on peut noter des variations

d'environ 10% autour de la valeur moyenne qui sont dues à l'erreur de mesure. On peut donc considérer que le coefficient de Seebeck est indépendant de la température sur la gamme étudiée (entre 20 et 110°C) et pour l'ensemble des taux de dopage.

D'après l'équation (I.45), dans le cas où  $S(T)$  est constant, on suppose que la densité d'électrons libres n'augmente pas avec la température. Pour expliquer ce comportement avec les modèles standards, on peut penser que les accepteurs forment des états peu profonds, c'est-à-dire que tous les accepteurs sont ionisés et que les pièges sont peu profonds (ou soit que tous les pièges profonds sont remplis par le dopage, soit qu'il n'y a pas de pièges dans le meilleur des cas).



**Figure II-16 : Coefficient de Seebeck en fonction de la température pour des couches de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 200 nm.**

Dans notre cas, on considère que la concentration en polarons est constante avec la température et une loi de Heikes [228] peut être envisagée :

$$S = \frac{k}{q} \ln \left( \frac{C}{1-C} \right)$$

Où  $C$  est le rapport du nombre de porteurs sur le nombre de sites disponibles lors du saut.

Cette relation a été utilisée par Nagels [229] pour des régimes polaroniques où le pouvoir thermoélectrique est sensiblement indépendant de la température. Ce cas correspond à un très faible transfert d'énergie vibrationnelle au cours du saut où les porteurs se déplacent dans une bande étroite d'états sensiblement dégénérés.

D'autres formules alternatives à la précédente ont été proposées par Mott [16] ( $S \propto T^{1/2}$ ) ou par Nagels [230] ( $S/T \propto T^{-1/4}$ ) où le coefficient Seebeck varie peu avec la température et demeure petit. Ces mécanismes VRH en régime polaronique ne semblent pas convenir à notre situation.

### **II.1.c. Bilan**

Le carbonate de césium est un dopant de type n intéressant permettant d'augmenter la conductivité du C60 de plusieurs ordres de grandeur grâce à un transfert de charges efficace provoquant une augmentation de la densité électronique. En revanche, pour de forts taux de dopage, la conductivité est limitée par un changement de morphologie créant un matériau hétérogène à mobilité réduite.

Ces couches peuvent potentiellement être utilisées comme transporteur d'électrons à haute conductivité dans des cellules OPV. Cependant, dans une structure optimale, la couche de transport d'électrons possède idéalement un fort potentiel d'ionisation pour permettre le blocage des trous. Une autre molécule polycristalline, le NTCDA, ayant déjà été utilisée comme couche de transport d'électrons et présentant un potentiel d'ionisation plus élevé, a alors été dopée par du carbonate de césium.

## **II.2. Dopage du NTCDA par le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Le NTCDA, tout comme d'autres molécules à base de pérylène tel que le PTCDA, donne naissance à des films minces polycristallins lorsqu'il est déposé par sublimation sous vide. Le NTCDA est un matériau transparent à large gap utilisé généralement comme transporteur d'électrons dans des dispositifs électroniques organiques [158,231]. Quelques essais de dopage sur ce matériau ont été publiés et ont permis d'atteindre une conductivité de l'ordre de  $10^{-4}$  S/cm (se référer au Tableau I-2 du chapitre I).

Comparé au C60, cette molécule possède un potentiel d'ionisation plus élevé et devrait donc jouer le rôle de bloqueur de trous à la cathode plus efficacement. L'affinité électronique du NTCDA et du C60 sont, en revanche, comparables. Le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, devrait donc être aussi efficace pour doper le NTCDA. Notons toutefois que la mobilité des électrons du NTCDA ( $1,6 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/(V.s) [232]) est bien plus faible que celle du C60 (jusqu'à 4,9 cm<sup>2</sup>/(V.s) [214]) ce qui pourrait limiter la conductivité maximale susceptible d'être atteinte par dopage.



### II.2.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage

Des couches de NTCDA dopées par du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ont été co-sublimées par la méthode décrite en I.1.d. L'évolution des épaisseurs représentée sur la Figure II-17 valide le modèle de l'équation (II.10) avec  $n=1$  pour le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  et  $n=3$  pour le NTCDA, ce qui permet d'en déduire les ratios molaires.

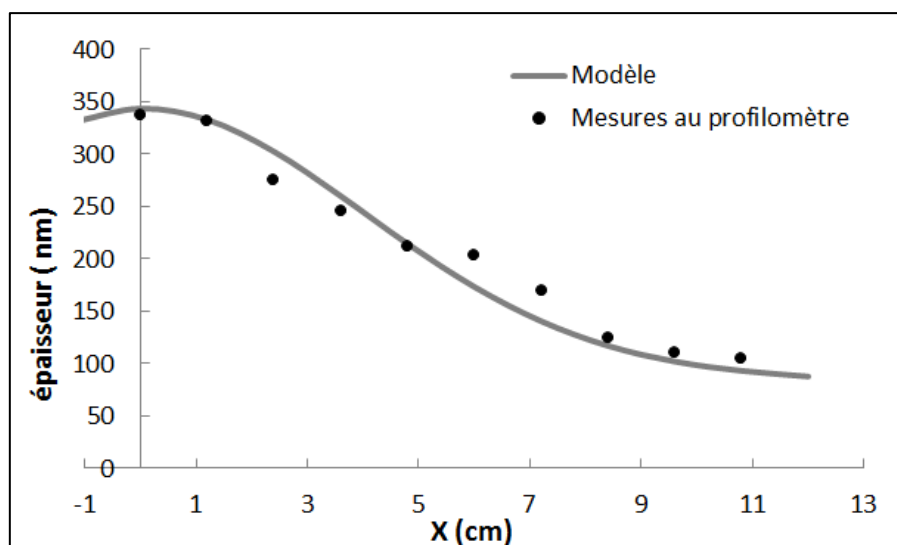
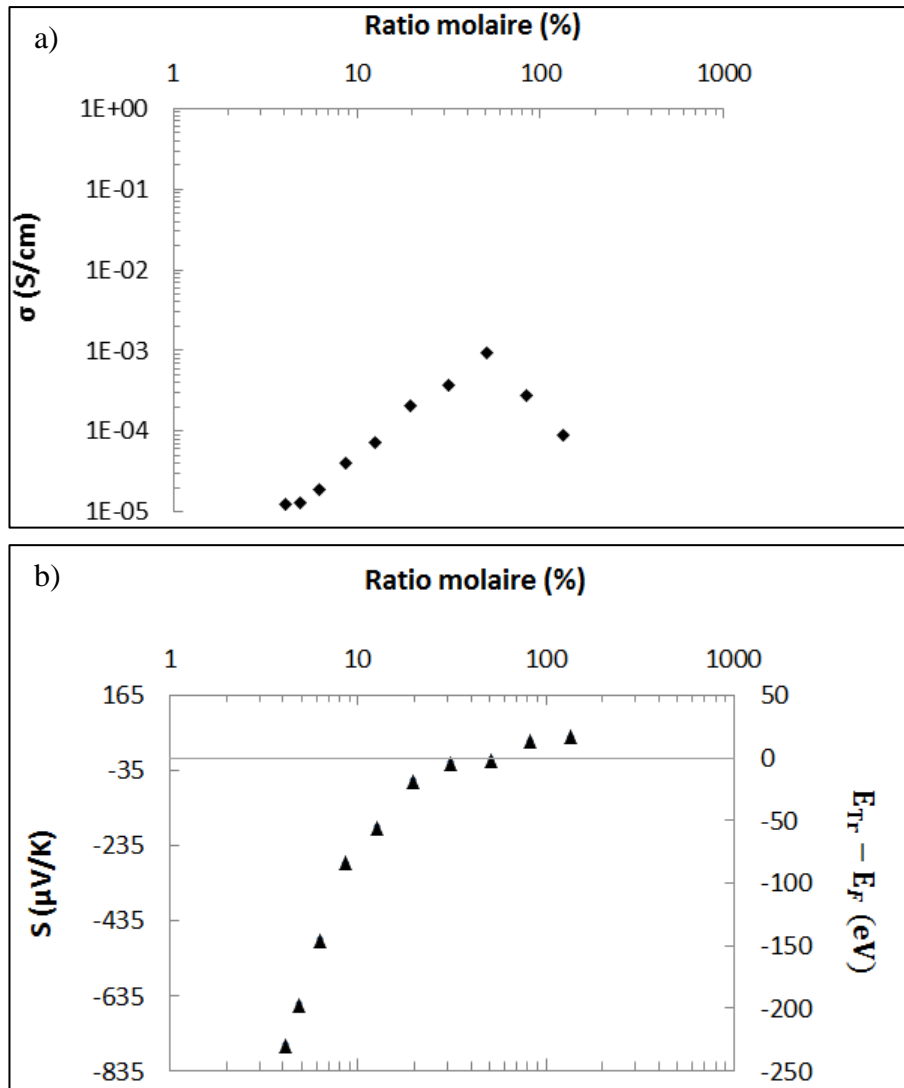


Figure II-17 : Evolution de l'épaisseur des échantillons de NTCDA dopés par  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .

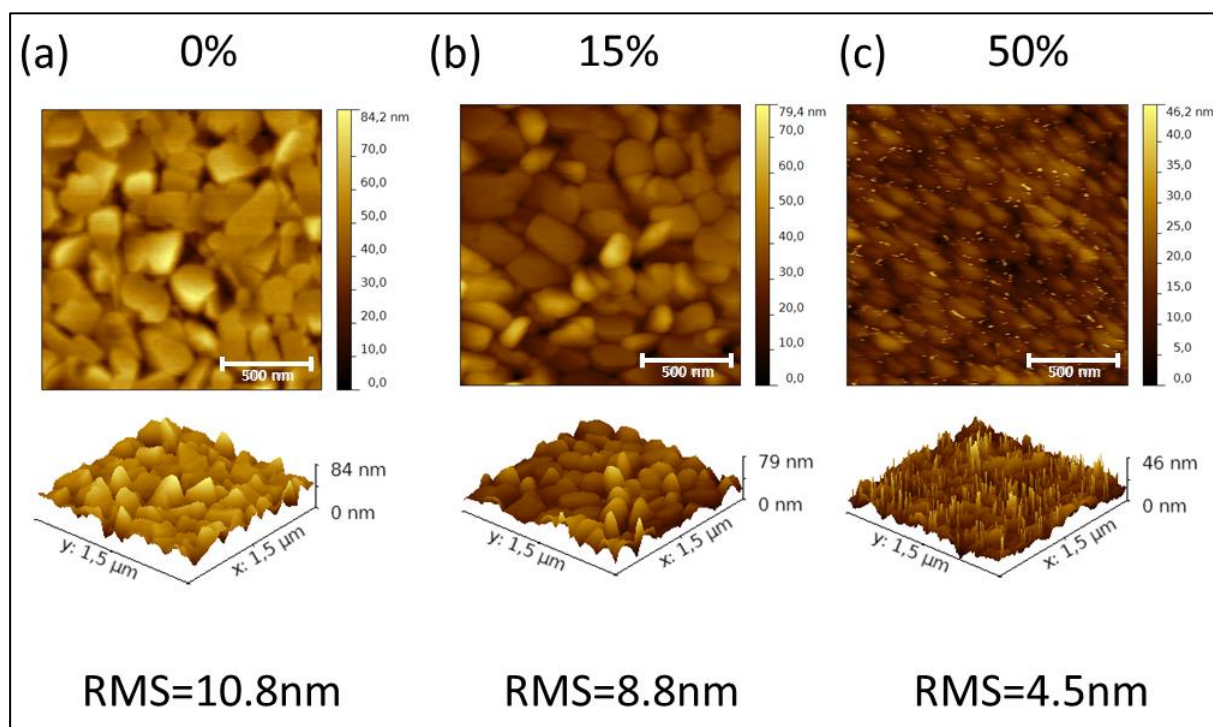
Comme indiqué dans le Tableau II-1, le dopant  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  présente une HOMO proche de la LUMO du NTCDA ce qui permet un transfert efficace des électrons vers le NTCDA, augmentant ainsi la concentration en porteurs de charge et donc la conductivité électrique. La Figure II-18 montre que la conductivité électrique mesurée à température ambiante augmente clairement avec la concentration en  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  et atteint un maximum autour de  $10^{-3}$  S/cm pour un ratio molaire voisin de 50%, représentant une augmentation de 5 ordres de grandeur de la conductivité par rapport au NTCDA non dopé [73,74]. Pour des concentrations en dopant très élevées, les images AFM de la Figure II-19 montrent que le carbonate de césium s'agrége et provoque des modifications structurales telles qu'une décroissance de la taille des grains diminuant ainsi la rugosité de surface (RMS). Ceci implique donc plus de barrières au niveau des joints de grain ce qui affecte la mobilité et peut entraîner une diminution de la conductivité comme montré sur la Figure II-18-a.



**Figure II-18 : Evolution des propriétés électriques du NTCDA dopé par du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  à 300K en fonction du ratio molaire. Conductivité électrique (a), coefficient de Seebeck (b).**

Le coefficient Seebeck a également été mesuré à température ambiante en fonction du ratio molaire (Figure II-18-b). Pour des concentrations en dopant inférieures à 50%, son signe négatif confirme que les porteurs majoritaires sont effectivement les électrons et comme pour le C60, sa valeur absolue diminue avec la concentration en dopant alors que la conductivité augmente. Pour de fortes concentrations en dopant (>50%), le coefficient Seebeck devient positif de quelques  $\mu\text{V/K}$ , ce qui est bien caractéristique d'un semi-conducteur fortement dégénéré. De plus, nous avons reporté sur la Figure II-18-b, l'évolution de la différence d'énergie entre le niveau de transport et le niveau de Fermi en fonction du taux de dopage. Il faut noter que l'énergie thermique nécessaire pour générer des porteurs sur les niveaux polaroniques devient insignifiante ( $< kT$ ) dès que le taux de dopage est supérieur à 15%. Ceci permet de suggérer que le niveau de Fermi se déplace vers la LUMO du NTCDA car l'énergie

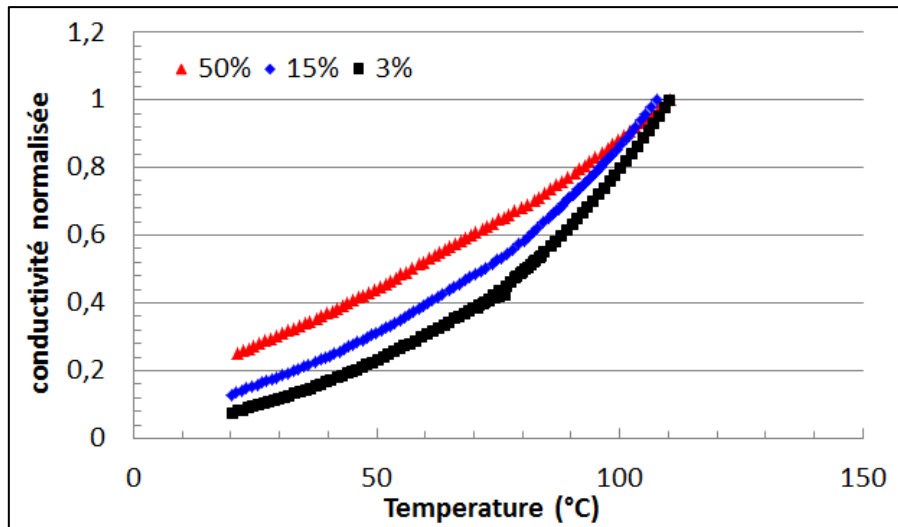
d'activation diminue lorsque la concentration en dopant augmente. En effet, en dopant le NTCDA par du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , la densité de porteurs de charges augmente, ce qui implique une augmentation de la conductivité jusqu'à un seuil critique suivi d'une forte dégénérescence du matériau qui présente un coefficient Seebeck de très faible amplitude.



**Figure II-19: Images AFM et rugosité de films de NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 200 nm d'épaisseur déposés sur des substrats de verre avec différents ratios molaires. a) 0%, b) 15% et c) 50%.**

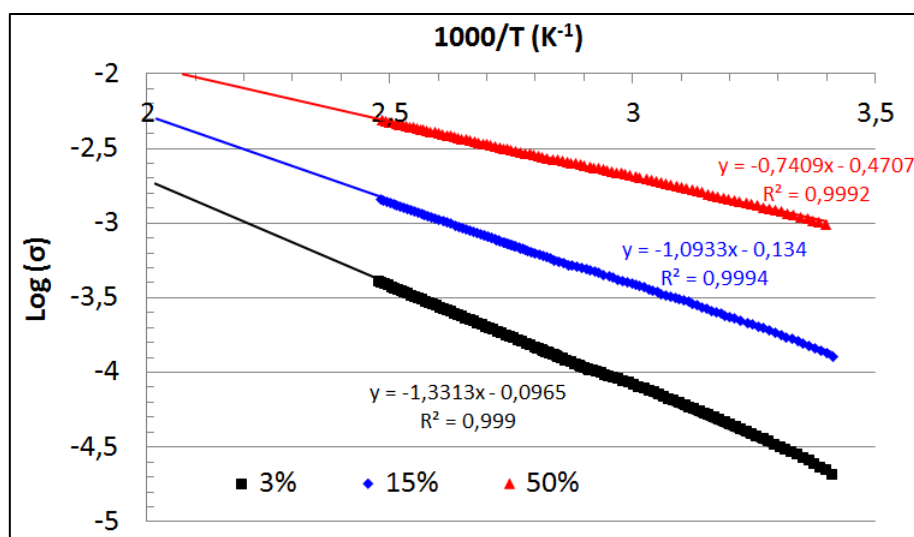
## II.2.b. Dépendance en température

La dépendance en température de la conductivité et du coefficient Seebeck a été examinée pour 3 échantillons avec une concentration en dopant inférieures au ratio molaire critique de 50%. Pour les taux de dopage étudiés, le pouvoir thermoélectrique est constant et la conductivité électrique suit une loi de type Arrhénius d'après la Figure II-20.



**Figure II-20 : Conductivité électrique normalisée en fonction de la température pour des couches de NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 200 nm.**

La Figure II-21, représentant  $\log(\sigma)$  en fonction de  $1000/T$ , montre que la conductivité continue augmente avec le ratio molaire pour une température donnée. Les mécanismes de conduction thermiquement activés associés aux phénomènes de transport entre les états localisés des bandes polaroniques ou des queues de bande sont mis en évidence par une variation linéaire de  $\log(\sigma)$  en fonction de  $1/T$ . Plus le taux de dopage augmente, plus l'énergie d'activation de ce mécanisme diminue : pour 3%,  $E_{\text{act}}=264\text{meV}$ , pour 15%,  $E_{\text{act}}=217\text{ meV}$  et pour 50%,  $E_{\text{act}}=147\text{ meV}$ . Un même comportement a été observé par Nollau et al.[73] avec le NTDCA dopé par le BEDT-TTF. Les auteurs ont de même constaté une diminution de  $E_{\text{act}}$  et  $\Delta E$  avec le ratio molaire.



**Figure II-21 :  $\text{Log}(\sigma)=f(1000/T)$  pour des couches de NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 200 nm.**

### **II.2.c. Bilan**

Le transporteur d'électrons NTCDA utilisé dans la fabrication d'OLED et de cellules OPV à base de petites molécules peut être dopé efficacement par le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  comme cela a été montré pour la première fois dans ce travail. Pour des taux de dopage raisonnables, la conductivité augmente linéairement avec la concentration en dopant grâce à une augmentation de la densité d'électrons provoquant un déplacement du niveau de Fermi vers les niveaux de transport. Une conductivité de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm a alors été atteinte avec un pouvoir thermoélectrique très faible ( $S \approx -5$   $\mu\text{V/K}$ ). L'étude en température révèle alors un mécanisme de conduction thermiquement activé mettant en jeu des états localisés dans le gap (polaroniques ou états liés à des défauts localisés). On peut supposer qu'à plus basses températures ( $< 20^\circ\text{C}$ ), un mécanisme de type VRH pourrait avoir lieu (comportement généralement observé dans les polymères dopés).

Au-delà d'un ratio molaire de 50%, la conductivité chute, vraisemblablement à cause d'une modification structurale entraînant une diminution de la mobilité.

## **III. Dopage de type p par $\text{F}_4\text{-TCNQ}$**

Le dopage de type p a été démontré pour de nombreux couples dopant/matrice. Des matériaux polycristallins et amorphes ont été étudiés et des conductivités supérieures à  $10^{-4}$  S/cm ont été atteintes, ce qui est suffisant pour des couches de transport de charges dans les cellules OPV et les OLEDs. La forme fluorée du TCNQ, le  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ , a été synthétisée pour la première fois par Wheland en 1975 [233] et a été utilisée comme dopant de type p depuis plusieurs années [28,234]. Grâce à la présence du fluor très électronégatif, son affinité électronique relativement élevée 5,24eV [25] lui permet de jouer le rôle de dopant de type p pour un grand nombre de composés organiques visibles dans le Tableau I-1 du chapitre I. Malheureusement, cette molécule est très diffusive et a un faible coefficient d'adsorption, ceci entraînant une dégradation prématurée des dispositifs.

Cette partie est consacrée à l'étude du dopage par le  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$  de 2 matériaux polycristallins, le ZnPc et le pentacène, et d'un matériau amorphe, le MeO-TPD. Les propriétés électroniques et paramètres de dépôt de ces matériaux sont synthétisés dans le Tableau II-3.

**Tableau II-3 : Paramètres de dépôt et propriétés électroniques du F<sub>4</sub>-TCNQ, ZnPc, Pentacène et MeO-TPD non dopés**

Matériau	Masse molaire (g/mol)	Densité	T <sub>sub</sub> (°C)	n (éq. (II.10))	Fournisseur (Référence)	AE (eV)	PI (eV)	Conductivité intrinsèque (S/cm)	Mobilité (cm <sup>2</sup> /(V.s))
F <sub>4</sub> -TCNQ	276,2	1	100	3	Aldrich (376779)	5,2 [25]	8,3 [25]	x	x
ZnPc	577,9	1,3	400	3	Aldrich (341169)	3,3 [25]	5,3 [25]	10 <sup>-10</sup> [235]	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-3</sup> [235]
Pentacène	278,4	1,3	160	4	Aldrich (P1802)	2,7 [236]	4,9 [237]	10 <sup>-8</sup> -10 <sup>-7</sup> [238,239]	1.4 [240]
MeO-TPD	608,7	1,4	170	3	Aldrich (763497)	1,9 [241]	5.1 [32]	x	2,7.10 <sup>-5</sup> [242]

### III.1. Dopage du ZnPc par F<sub>4</sub>-TCNQ

Les phthalocyanines sont des molécules stables avec un état HOMO assez bas en énergie. Elles ont été utilisées comme modèle pendant de nombreuses années pour étudier le dopage. Dès 1998, Pfeiffer a utilisé le F<sub>4</sub>-TCNQ pour doper du vanydil phthalocyanine (VOPc) par co-sublimation [28]. Il a montré que la conductivité électrique mesurée à température ambiante augmentait en fonction de la concentration en dopant, de moins de 10<sup>-10</sup> S/cm pour un échantillon non dopé à 10<sup>-4</sup> S/cm avec un ratio molaire de 50%.

Plusieurs articles portant sur le dopage du ZnPc par F<sub>4</sub>-TCNQ ont par la suite été publiés [24–26,235]. Nous proposons ici de comparer nos résultats à ceux de la littérature.

#### III.1.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage

Comme pour les dopages précédents, des échantillons ont été alignés entre la source de ZnPc et celle de F<sub>4</sub>-TCNQ. L'évolution de l'épaisseur des échantillons montrée sur la Figure II-22 confirme bien la loi de l'équation (II.10) avec n=3 pour les deux matériaux, ce qui permet de remonter aux ratios molaires de chaque couche mince. Les valeurs de la conductivité ainsi que du coefficient Seebeck de chaque échantillon ont été mesurées à température ambiante puis reportées sur la Figure II- 23 .

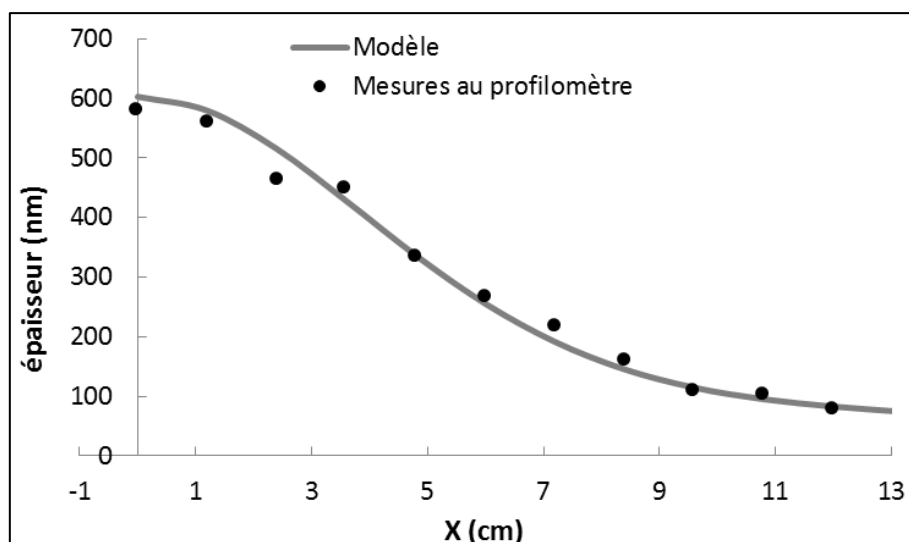


Figure II-22 : Evolution de l'épaisseur des échantillons de ZnPc dopés par  $F_4$ -TCNQ.

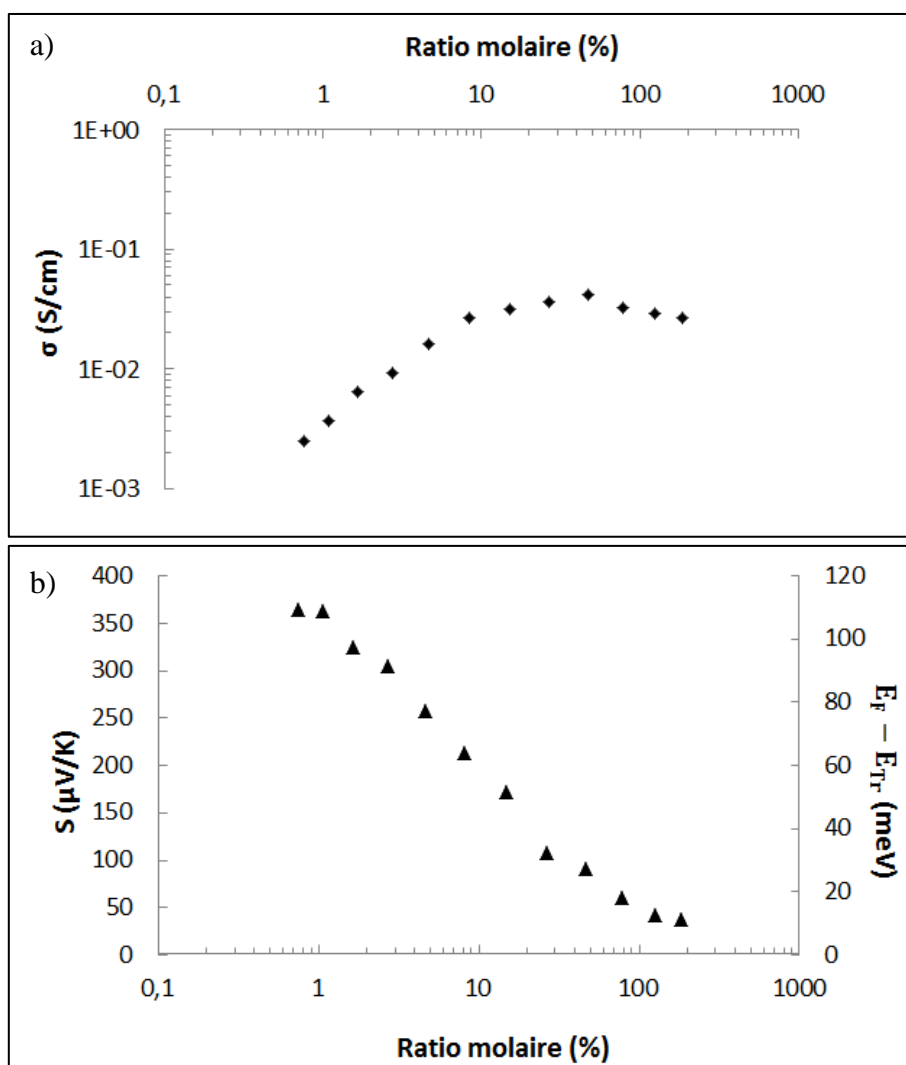
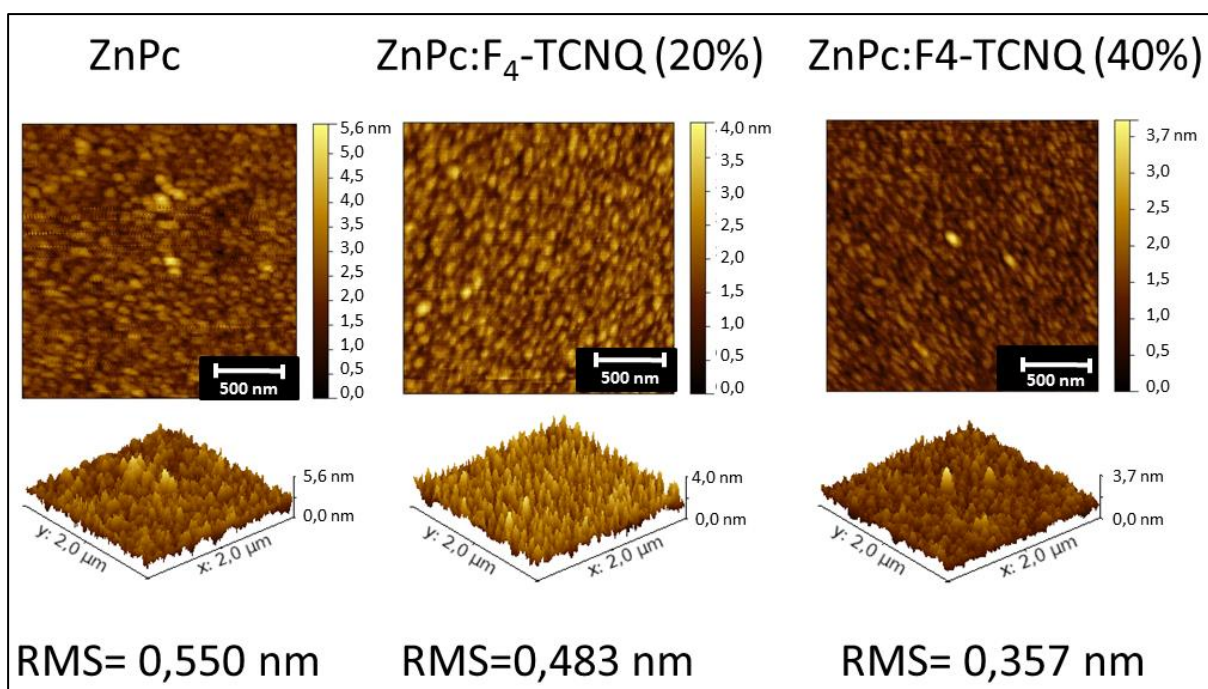


Figure II- 23 : Evolution des propriétés électriques du ZnPc dopé par du  $F_4$ -TCNQ à 300K en fonction du ratio molaire. Conductivité électrique (a), coefficient de Seebeck (b).



Une conductivité maximale de l'ordre de  $5.10^{-2}$  S/cm pour un ratio proche de 50% a pu être observée (Figure II- 23-a). Ces valeurs sont plusieurs ordres de grandeur plus élevées que celles publiées dans la littérature pour le ZnPc dopé par le TCNQ ( $10^{-6}$  S/cm avec un ratio molaire de 10% [27]) montrant ainsi une nette amélioration grâce à la présence des atomes de fluor dans le dopant.

Jusqu'à 10%, la conductivité du ZnPc augmente superlinéairement avec la concentration en dopant (coefficient directeur supérieur à 1 avec une échelle log-log). L'augmentation de la conductivité avec le taux de dopage s'explique par la formation de chemins très conducteurs ou une accumulation des molécules de F<sub>4</sub>-TCNQ au niveau des joints de grain autorisant le transfert de charges. De 10% à 40%, la conductivité augmente faiblement et l'efficacité du dopage semble saturer. Comme le montrent les images AFM de la Figure II-24, l'ajout de dopant bloque la croissance des grains, entraînant une augmentation de la quantité de joints de grain faisant barrière à la conductivité. Au-delà de 40%, l'augmentation de la densité de porteurs n'est plus suffisante face à la diminution de la mobilité ce qui explique la chute progressive de la conductivité.



**Figure II-24 : Images AFM et rugosité de films de ZnPc:F<sub>4</sub>-TCNQ de 200 nm d'épaisseur déposés sur des substrats de verre avec différents ratios molaires.**

Les mesures des coefficients Seebeck reportées sur la Figure II- 23-b sont positives, ce qui signifie que la conduction est due au mouvement des trous dans les états de valence des molécules de ZnPc et non par saut d'électrons entre des états accepteurs. La diminution du

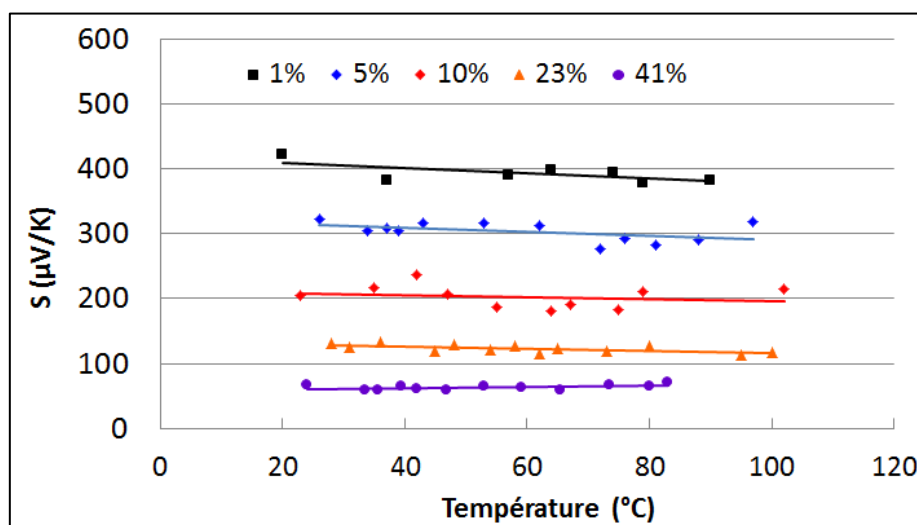


coefficient Seebeck avec le ratio molaire indique en effet un rapprochement du niveau de Fermi vers le niveau HOMO du ZnPc ( $E_F - E_{Tr}$  diminue avec le taux de dopage)

A titre de comparaison, les résultats publiés dans la référence [21] montrent des conductivités de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  S/cm et des coefficients de Seebeck de 800 à 400  $\mu\text{V/K}$  pour des ratios molaires de 0,05 à 2%. Ces résultats sont en accord avec nos échantillons les moins dopés (autour de 1%).

### III.1.b. Dépendance en température

Comme pour les matériaux précédents, une étude en température a été réalisée de 20 à 100°C sous vide primaire. Le coefficient Seebeck ne dépend quasiment pas de la température pour tous les échantillons étudiés (Figure II-25). Ce type de comportement a déjà été observé précédemment dans le cas du dopage par co-sublimation de type n. Ici, on considère que la concentration en polarons chargés positivement est constante avec la température et que le pouvoir thermoélectrique suit une loi de Heikes dans laquelle les interactions coulombiennes sont faibles [243].



**Figure II-25 : Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour des couches de ZnPc:F<sub>4</sub>-TCNQ de 200 nm d'épaisseur.**

En ce qui concerne l'étude de la conductivité électrique en fonction de la température, différents régimes sont observés (Figure II-26) :

-*échantillons fortement dopés ( $>10\%$ )* : on a un matériau hétérogène avec des barrières au niveau des joints de grain, ce qui s'apparente au modèle de Kaiser comme pour le  $C60:Cs_2CO_3$ .

-*échantillons faiblement dopés ( $\leq 10\%$ )* : que l'on prenne en compte des états polaroniques ou des états liés à des défauts localisés, la conductivité suit une loi en  $\exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$  avec une énergie d'activation qui décroît avec le dopage comme montré sur la Figure II-27.

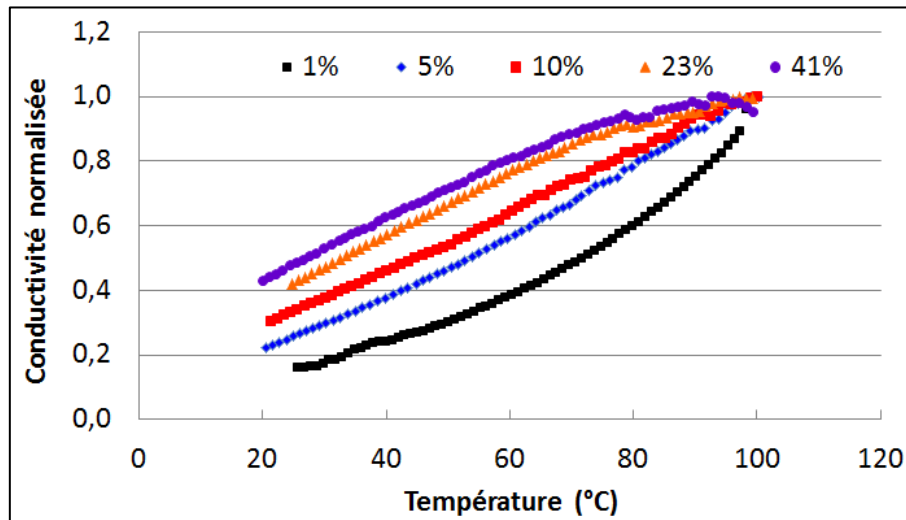


Figure II-26 : Evolution de la conductivité électrique normalisée en fonction de la température pour des couches de  $ZnPc:F_4-TCNQ$  de 200 nm d'épaisseur.

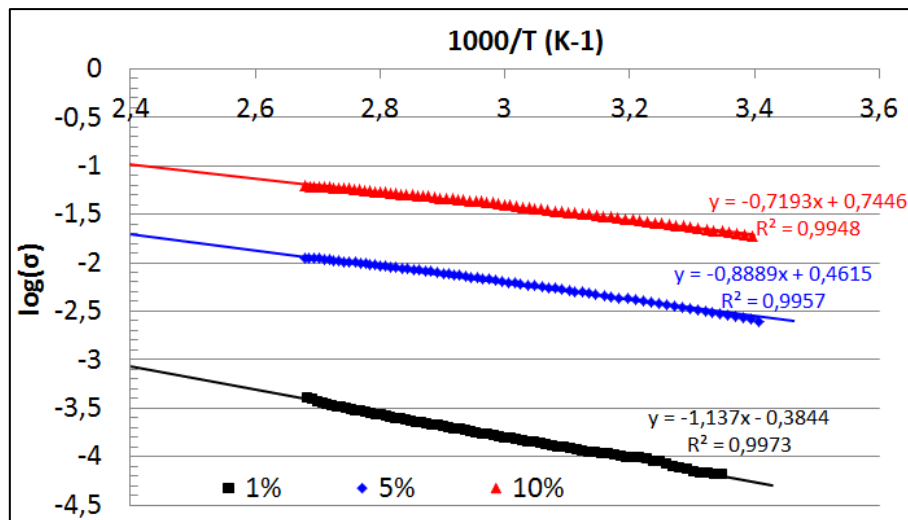


Figure II-27 :  $\text{Log}(\sigma)=f(1000/T)$  pour des couches de  $ZnPc:F_4-TCNQ$  faiblement dopées de 200 nm d'épaisseur.

La linéarité des courbes montre un excellent accord avec un transport par sauts thermiquement activé. Les valeurs des énergies d'activation déduites des pentes de ces

courbes diminuent de 226 à 142 meV en augmentant la concentration en dopant de 1% à 10%. Remarquons que ces valeurs sont en accord avec les résultats de Maennig [235] qui a trouvé une énergie d'activation variant de 240 à 180 meV mais pour des ratios molaires compris entre 0,2 et 1%.

### **III.1.c. Bilan**

La proximité du potentiel d'ionisation du ZnPc et de l'affinité électronique du F<sub>4</sub>-TCNQ permet un transfert de charges très efficace provoquant le dopage de type p. La conductivité électrique augmente alors de 8 ordres de grandeur pour dépasser les 10<sup>-2</sup> S/cm pour des ratios molaires supérieurs à 2% grâce à une augmentation de la densité de trous dans la matrice provoquant un déplacement du niveau de Fermi vers les états de valence. L'ajout de F<sub>4</sub>-TCNQ dans la matrice de ZnPc induit une diminution de la taille des grains engendrant une baisse de la mobilité qui se fait ressentir sur la conductivité à partir de RM=40%. Bien que le ZnPc soit une molécule très utilisée comme matériau d'école, sa mobilité entre 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/(V.s) [235] demeure très inférieure aux meilleures mobilités enregistrées pour les semi-conducteurs organiques (supérieures au cm<sup>2</sup>/(V.s)). Dans l'espoir d'augmenter encore la conductivité, une autre matrice très employée pour sa forte mobilité a été étudiée, le pentacène.

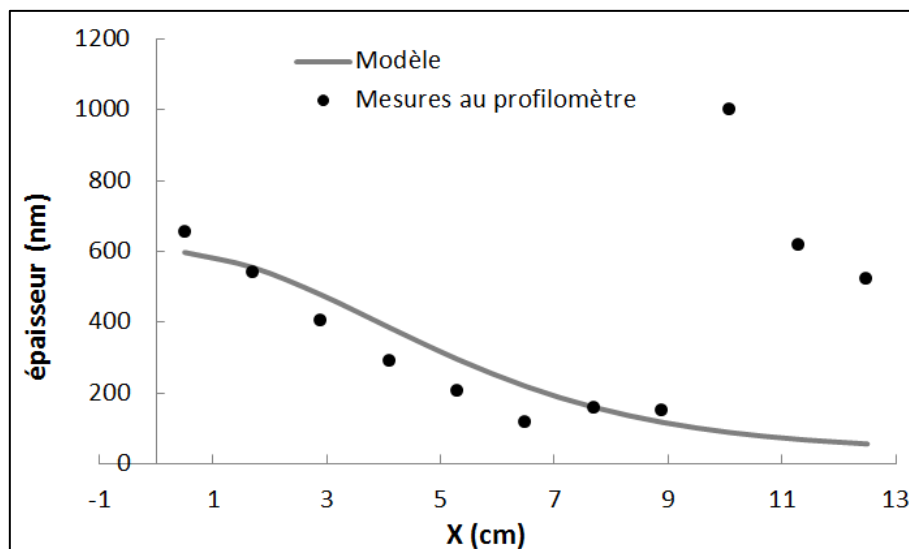
### **III.2. Dopage du pentacène par F<sub>4</sub>-TCNQ**

Le pentacène (PEN) est une molécule aromatique polycyclique planaire constituée de 5 cycles benzéniques, d'où une délocalisation importante des électrons  $\pi$  responsables de ses propriétés semi-conductrices. Le pentacène est l'un des premiers oligomères organiques conjugués employé comme semi-conducteur de type p et est toujours utilisé comme référence pour les nouveaux semi-conducteurs développés. Sa structure cristalline avec des tailles de cristallites relativement élevées lui procure une mobilité de porteurs relativement élevée au-delà de 1 cm<sup>2</sup>/(V.s) [240]. Le pentacène est très utilisé dans les OFETs en complément du C<sub>60</sub> qui présente une mobilité du même ordre de grandeur. Il est aussi stable à l'air mais se dégrade sous rayonnement UV. Il ne peut donc pas être utilisé efficacement dans les cellules photovoltaïques. Le pentacène a également un faible potentiel d'ionisation de 4,9 eV [237] lui permettant de céder facilement ses électrons à un accepteur tel que F<sub>4</sub>-TCNQ.

Le dopage du pentacène par F<sub>4</sub>-TCNQ a d'ailleurs été déjà étudié par plusieurs groupes [41,244]. Des images AFM ont montré que la croissance du pentacène peut être très cristalline et que pour des très faibles concentrations en dopant, F<sub>4</sub>-TCNQ ne perturbe pas l'ordre moléculaire du pentacène [42]. Par contre, en augmentant la concentration en dopant, la taille des cristallites diminue et une structure surfacique très rugueuse a été observée. Des études théoriques sur ce système modèle du pentacène dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ, avec des tailles moléculaires de matrice et de dopant proches, suggèrent également que pour les semi-conducteurs organiques un seuil de dopage existe en dessous duquel le dopage n'augmente pas la conductivité électrique. Ce seuil est attribué à l'attraction trou-électron gênant la dissociation des charges. En augmentant la concentration en dopant, le paysage potentiel de l'énergie d'ionisation doit être altéré si bien que des chemins de percolation pour la dissociation sont générés. Par conséquent, l'efficacité du dopage doit augmenter avec le ratio molaire.

### III.2.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage

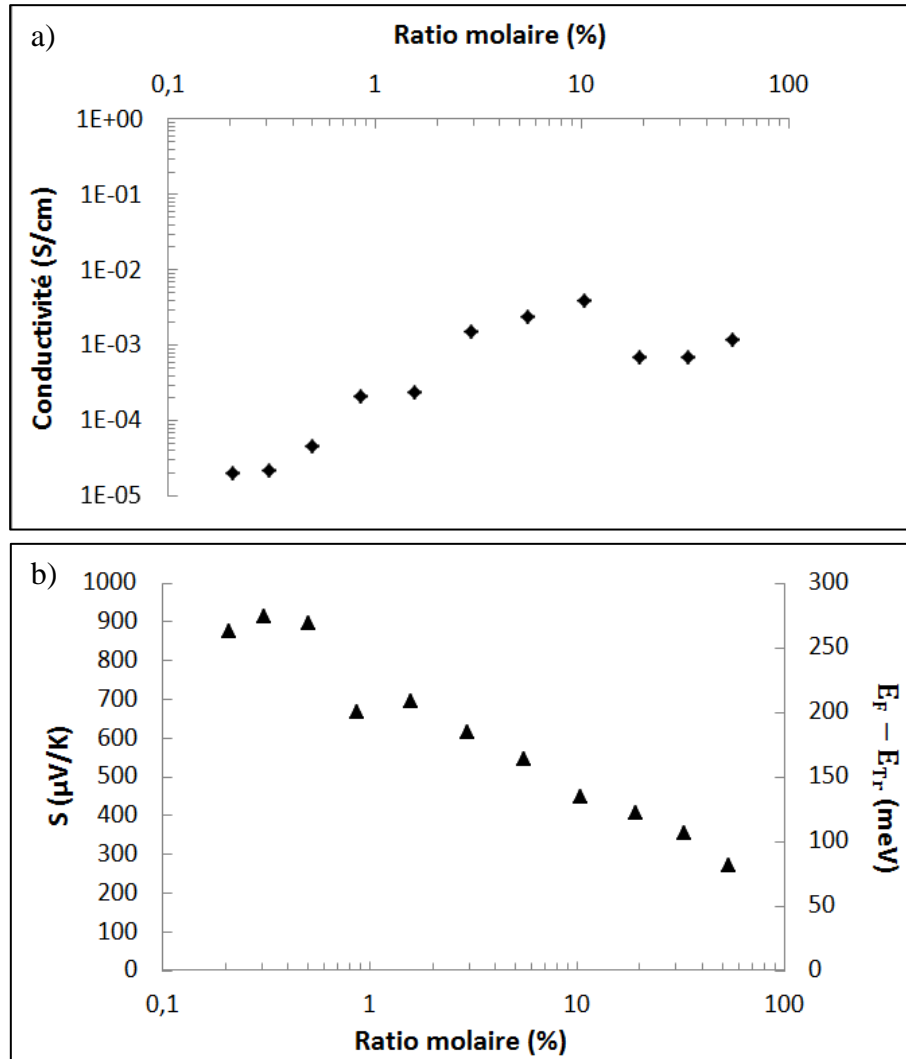
Des échantillons de pentacène dopés ont été fabriqués par la procédure habituelle du paragraphe I.1.d.



**Figure II-28 : Evolution de l'épaisseur des échantillons de pentacène dopés par F<sub>4</sub>-TCNQ.**

Les mesures d'épaisseur satisfont l'équation (II.10) pour les échantillons les moins dopés avec n=4 pour le pentacène et n=3 pour le F<sub>4</sub>-TCNQ. Par contre pour les échantillons ayant un ratio molaire supérieur à 10%, la mesure de l'épaisseur devient délicate à cause

d'une rugosité de surface trop importante. Ceci explique les valeurs très supérieures aux valeurs attendues pour les échantillons les plus proches de la source de dopant (à droite sur la Figure II-28). Un phénomène similaire a été observé pour un fort taux de dopage dans la référence [42] ; en augmentant la concentration en dopant, la taille des cristallites diminue et une structure surfacique très rugueuse a été observée.

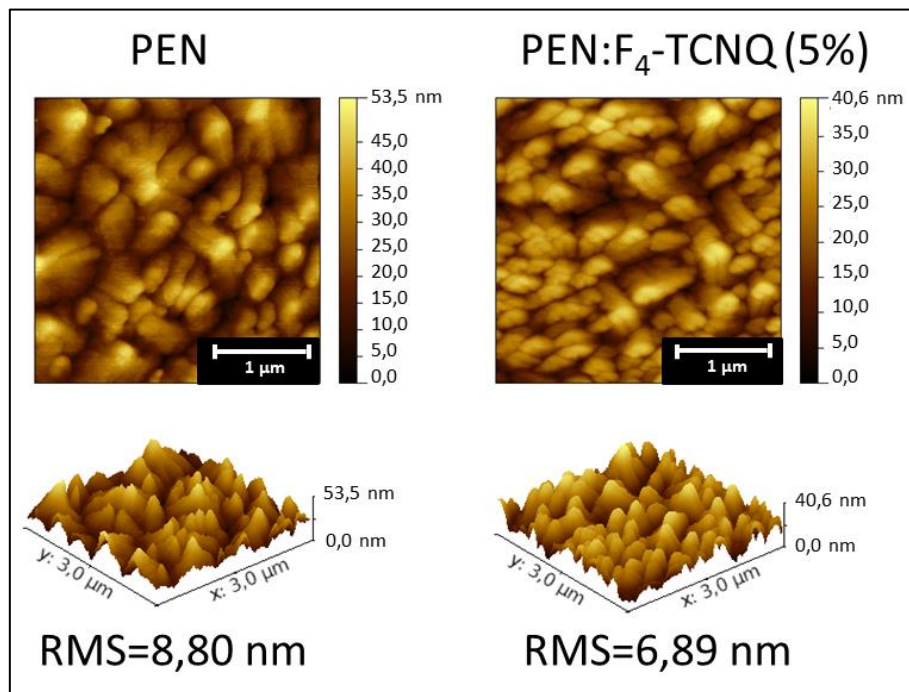


**Figure II-29 : Evolution des propriétés électriques du pentacène dopé par du F<sub>4</sub>-TCNQ à 300K en fonction du ratio molaire. Conductivité électrique (a), coefficient de Seebeck (b).**

Les mesures de la conductivité et du coefficient de Seebeck ont donc été effectuées pour chaque échantillon. Les résultats ont été tracés sur la Figure II-29. La conductivité électrique augmente lorsque le taux de dopage passe de 0,2 à 10% avant de décroître pour des ratios molaires supérieurs à 10%. La conductivité maximale atteinte est alors de  $3 \cdot 10^{-3}$  S/cm.

Une modification structurelle a également été mise en évidence par les images AFM de la Figure II-30 qui montrent clairement une diminution de la taille des cristallites même

avec un dopage raisonnable de 5%. Pour des taux de dopage supérieurs, l'obtention d'images AFM n'a pas été possible à cause de la rugosité trop importante. Cette diminution de la taille des cristallites s'accompagne d'une augmentation de la quantité de joints de grain et donc d'une diminution de la mobilité qui peut être responsable en partie de la chute de la conductivité.



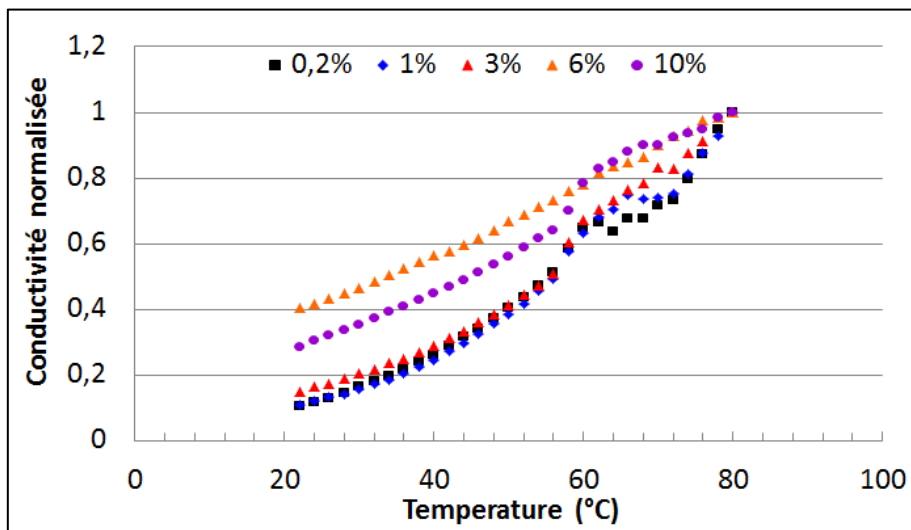
**Figure II-30 : Image AFM et rugosité de films de PEN et PEN:F<sub>4</sub>-TCNQ de 200 nm d'épaisseur déposés sur des substrats de verre.**

L'évolution du coefficient Seebeck présentée sur la Figure II-29-b montre globalement une décroissance en fonction du taux de dopage. Ce coefficient Seebeck positif et grand pour tous les taux de dopage (entre 910 et 270  $\mu\text{V/K}$ ) montre, d'une part, que la conduction est assurée majoritairement par les trous, et d'autre part, que le caractère semi-conducteur est important même pour les forts dopages (>10%).

### **III.2.b. Dépendance en température**

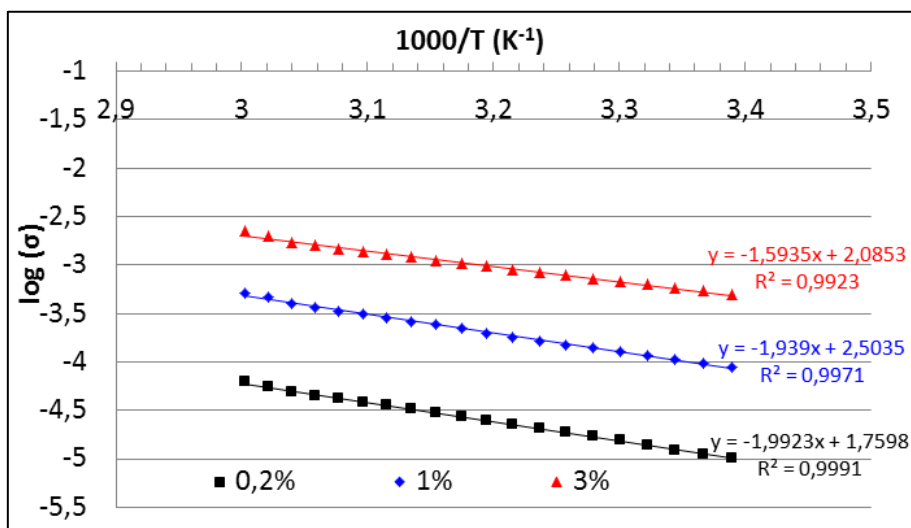
Une étude en température des propriétés thermoélectriques a également été effectuée sur les échantillons de PEN:F<sub>4</sub>-TCNQ. Là encore, le coefficient Seebeck ne semble pas être dépendant de la température. Par contre, les mesures de conductivité électrique en fonction de la température reportées sur la Figure II-31-a révèlent une transition autour de 60°C. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature [245,246] : ce ralentissement de l'augmentation de la conductivité en fonction de la température serait dû à une chute

importante de la mobilité des trous autour de 60-70°C, attribuée à un changement radical de morphologie. Dans le cas des échantillons dopés de 0,2 à 3%, la conductivité suit une loi de type Arrhénius entre 20°C et 60°C alors que pour les couches dopées avec un ratio molaire supérieur à 3%, la conductivité semble proportionnelle à la température (loi linéaire proposée par Mott pour un milieu dégénéré).



**Figure II-31 : Evolution de la conductivité électrique normalisée en fonction de la température pour des couches de PEN:F<sub>4</sub>-TCNQ de 200 nm d'épaisseur.**

Pour les échantillons présentant une conductivité activée thermiquement,  $\log(\sigma)$  a été tracé en fonction de l'inverse de la température (Figure II-32) pour déterminer les énergies d'activation : elles varient de 395 à 316 meV quand le ratio molaire passe de 0,2 à 3%.



**Figure II-32 : Modélisation de la conductivité en fonction de la température pour des couches de PEN:F<sub>4</sub>-TCNQ de 200 nm d'épaisseur.**

### **III.2.c. Bilan**

Malgré la mobilité importante du pentacène intrinsèque attribuée à la taille importante des cristallites, l'ajout de dopant même en faible quantité dégrade cette structure cristalline et fait chuter la mobilité. Le dopage du pentacène, bien qu'efficace, n'a pas permis de dépasser la conductivité obtenue sur des couches ZnPc:F<sub>4</sub>-TCNQ présentant une morphologie moins sensible à l'ajout de dopant. Après avoir étudié l'influence du dopage par F<sub>4</sub>-TCNQ sur deux matériaux polycristallins, il paraît clair que la modification de la morphologie provoquée par l'ajout de dopant est un obstacle. L'étude s'est alors poursuivie avec un matériau amorphe régulièrement utilisé comme couche de transport de trous dans des dispositifs électroniques organiques, le MeO-TPD.

### **III.3. Dopage du MeO-TPD par F<sub>4</sub>-TCNQ**

Le MeO-TPD est un matériau de transport de trous amorphe ayant été utilisé aussi bien dans les OLEDs [247] que dans les OPVs [156]. Il présente cependant une mobilité bien inférieure à celle des composés polycristallins (de l'ordre de  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/(V.s) [242]) bien qu'elle soit relativement élevée pour un matériau amorphe. Il présente un faible potentiel d'ionisation de l'ordre de 5,10 eV [32], lui permettant d'être dopé efficacement par le F<sub>4</sub>-TCNQ. Cependant, à cause d'une température de transition vitreuse relativement faible (67°C) [248], les dispositifs incluant ce matériau ne peuvent supporter des températures élevées.

#### **III.3.a. Evolution des propriétés électriques et morphologiques en fonction du taux de dopage**

Là encore un gradient de ratios molaires a été obtenu en suivant la procédure décrite en I.1.d, en modélisant l'évolution des épaisseurs avec l'équation (II.10) et en utilisant les paramètres  $n=3$  pour les deux matériaux. Une cohérence relativement bonne entre l'épaisseur modélisée et mesurée (Figure II-33) nous permet alors d'évaluer le ratio molaire de chaque couche.

L'évolution de la conductivité en fonction du ratio molaire (Figure II-34) suit une tendance proche de celle des échantillons de ZnPc:F<sub>4</sub>-TCNQ avec une augmentation superlinéaire de 1 à 7% puis une saturation vers  $10^{-3}$  S/cm entre 10 et 70%. Le coefficient Seebeck positif diminue alors progressivement, signe d'un déplacement du niveau de Fermi



vers la bande de transport. Pour l'échantillon le plus dopé (72%), le coefficient Seebeck est très petit, ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur fortement dégénéré.

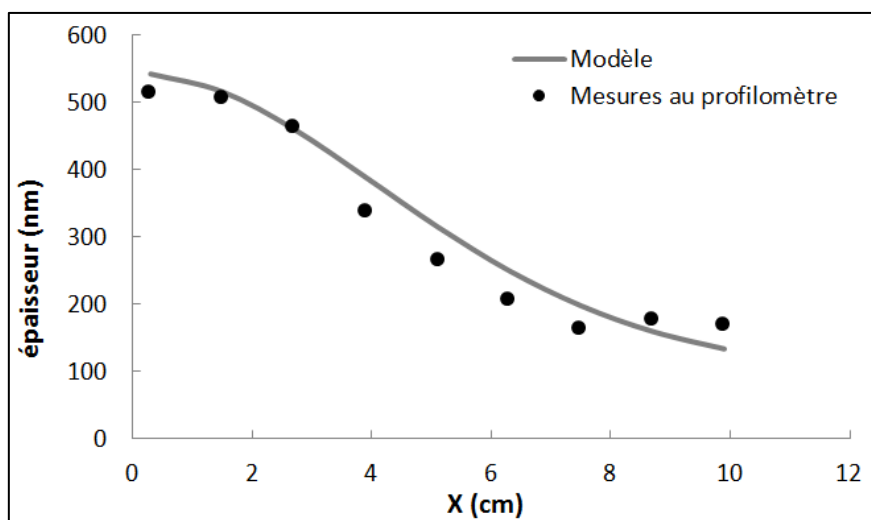


Figure II-33 : Evolution de l'épaisseur des échantillons de MeO-TPD dopés par  $F_4$ -TCNQ.

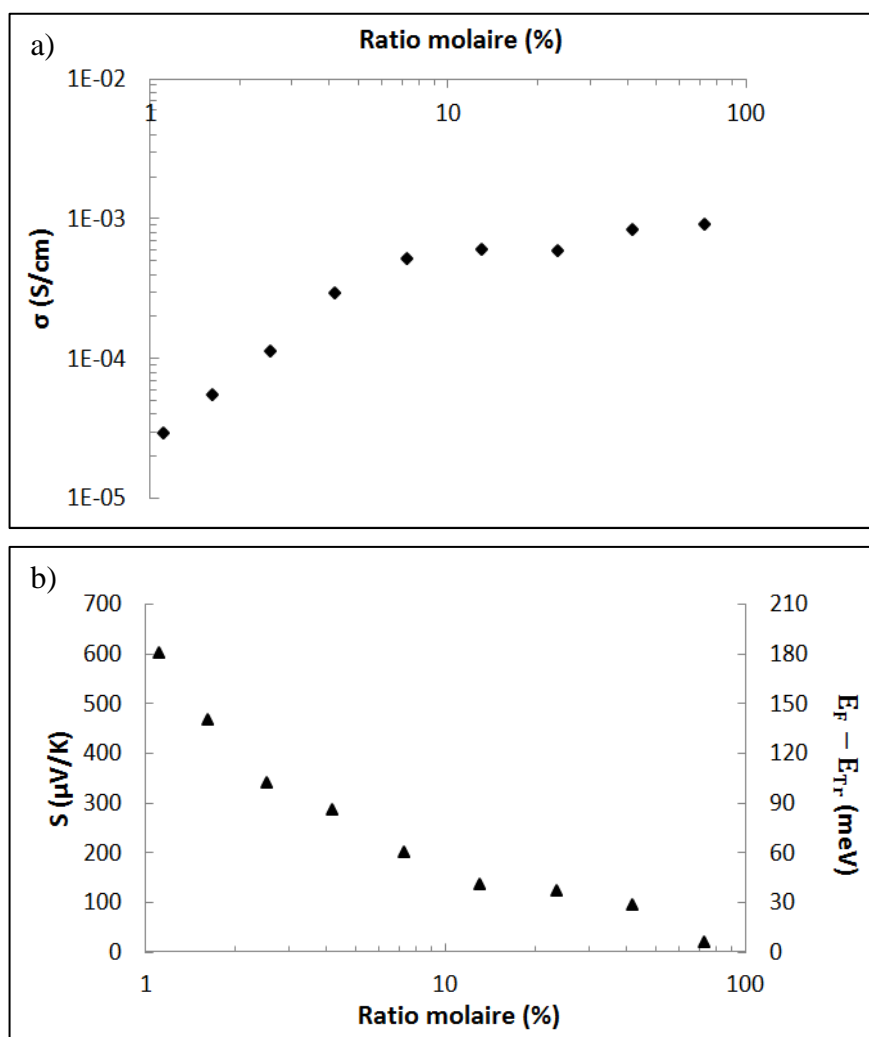
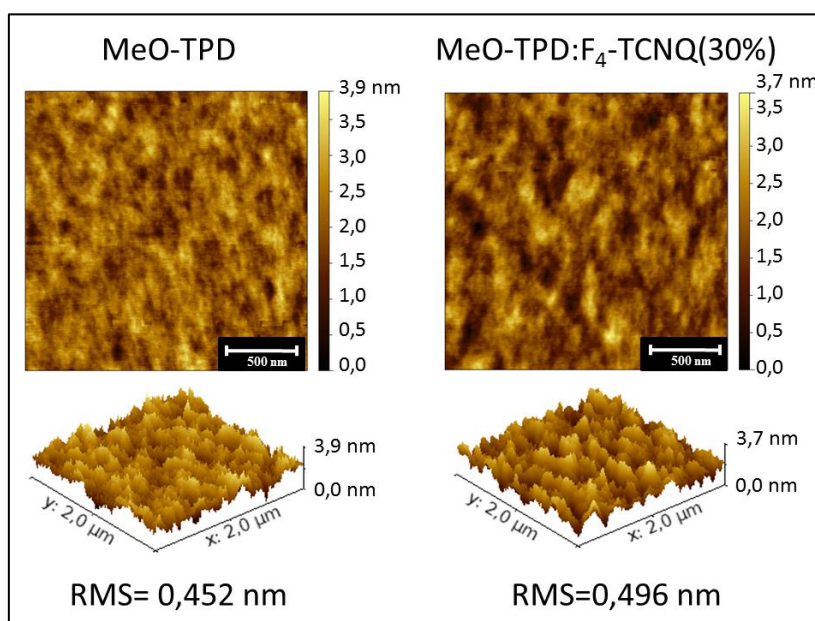


Figure II-34 : Evolution des propriétés électriques de MeO-TPD dopé par du  $F_4$ -TCNQ à 300K en fonction du ratio molaire. Conductivité électrique (a), coefficient de Seebeck (b).

Olthof et al. [32] ont réalisé des études de spectrométrie photoélectronique ultra-violet (UPS) sur des échantillons de MeO-TPD dopés par le F<sub>4</sub>-TCNQ. Ils ont mis en évidence que le niveau de Fermi de tels échantillons s'approchait du niveau HOMO avec la concentration en dopant et saturait également à partir d'un ratio molaire de 10%.

Cette fois-ci, la nature amorphe du MeO-TPD ne permet pas de lier la chute de la conductivité à une modification de la morphologie. En effet, les images AFM de la Figure II-35 ne montrent pas de modifications importantes de la topographie de la couche.



**Figure II-35 : Images AFM et rugosité de films de MeO-TPD et MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ de 200 nm d'épaisseur déposés sur des substrats de verre.**

### III.3.b. Dépendance en température

Comme pour les autres matériaux étudiés, le coefficient Seebeck et la conductivité ont été mesurés sous vide primaire en fonction de la température de 20 à 67°C, température de transition vitreuse du MeO-TPD [242,248]. Au-delà de cette température, les mesures deviennent délicates.

Le pouvoir thermoélectrique semble rester suffisamment constant pour considérer que la densité de trou ne dépend pas de la température (Figure II-36).

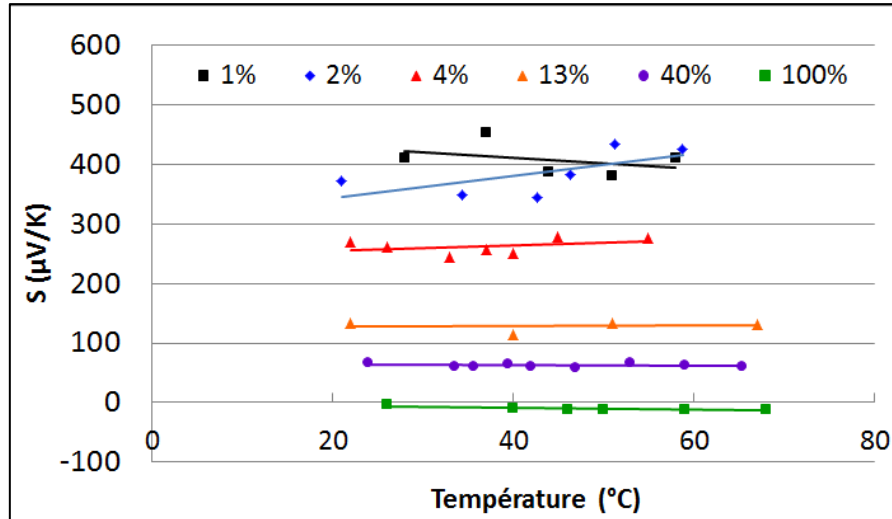


Figure II-36 : Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour des couches de MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ de 200 nm d'épaisseur.

En ce qui concerne la conductivité électrique (Figure II-37), les couches dopées modérément ou faiblement ( $\leq 40\%$ ) semblent être régies par un mécanisme de conduction entre états localisés activé thermiquement avec une loi en  $\exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$ . Les pentes de  $\log(\sigma) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$  (Figure II-38) permettent de déduire pour chaque ratio molaire une énergie d'activation décroissante de 279 meV pour RM=1% à 206 meV pour RM=40%.

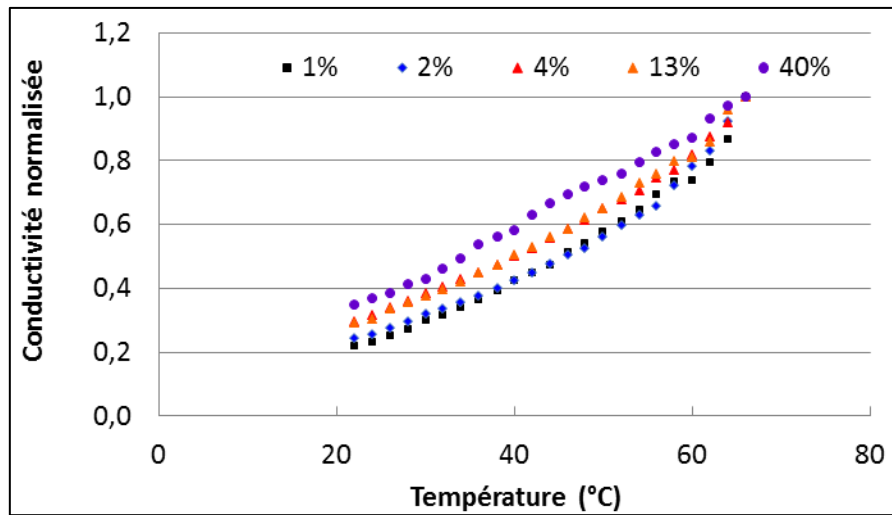


Figure II-37 : Evolution de la conductivité électrique normalisée en fonction de la température pour des couches de MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ de 200 nm d'épaisseur.

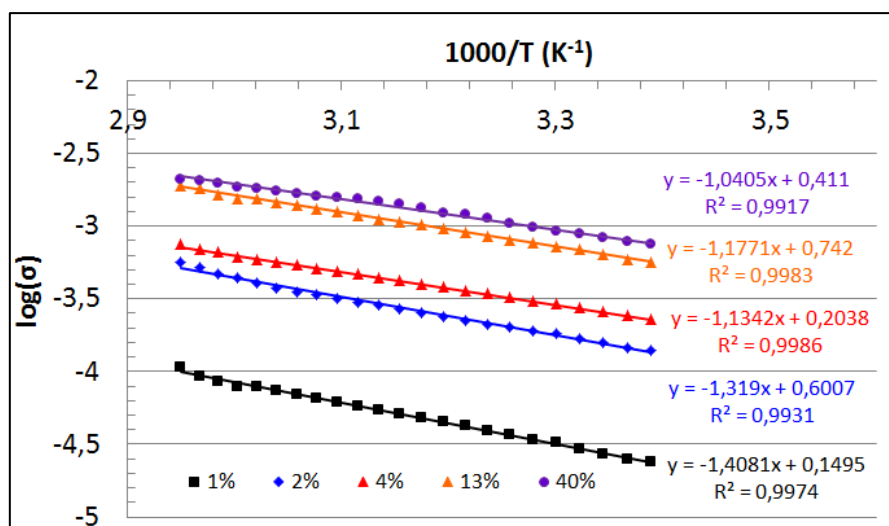


Figure II-38 :  $\text{Log}(\sigma)$  en fonction de  $1000/T$  pour des couches de MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ de 200 nm d'épaisseur.

### III.3.c. Bilan

F<sub>4</sub>-TCNQ est aussi un dopant de type p efficace pour le matériau amorphe MeO-TPD qui n'affecte pas dramatiquement la qualité de la couche. Une conductivité suffisamment élevée (de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm) pour que cette couche puisse être utilisée comme couche de transport de trous dans des dispositifs électroniques organiques a été obtenue. Cependant, la transition vitreuse du MeO-TPD à 67°C pourra poser problème pour la fabrication de certains composants nécessitant des recuits.

## IV. Conclusion

Des dopages de semi-conducteurs organiques utilisés régulièrement dans des dispositifs électroniques organiques ont pu être réalisés par co-sublimation en utilisant du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme dopant de type n et du F<sub>4</sub>-TCNQ comme dopant de type p. Le Tableau II-4 reprend les principaux résultats de cette étude.

Le carbonate de césium a permis d'augmenter fortement la conductivité électrique du C60 et du NTCDA, deux matériaux utilisés comme transporteur d'électrons dans des dispositifs électroniques organiques. Le C60 dopé peut atteindre une conductivité maximale de 6,6 S/cm alors que le NTCDA n'atteint que  $9,1 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Cette différence s'explique principalement par l'écart de mobilité des électrons qui est de 3 ordres de grandeur inférieur

avec le NTCDA. Pour les deux matrices, la conductivité est plafonnée à cause d'une diminution de la mobilité attribuée à un changement de la morphologie lorsque la quantité de dopant devient trop importante.

Le F<sub>4</sub>-TCNQ est très souvent utilisé comme dopant de type p dans la littérature et est efficace avec un grand nombre de semi-conducteurs organiques qu'ils soient polycristallins ou amorphes. Dans notre étude, le ZnPc dopé a montré la plus forte conductivité, supérieure à 10<sup>-2</sup> S/cm. Il semblerait que ce matériau soit le meilleur compromis entre la mobilité des trous et la détérioration de la structure provoquée par l'ajout de dopant. En effet, le MeO-TPD qui semble subir le moins de modifications structurales présente initialement la plus faible mobilité ce qui limite la conductivité maximale de la couche dopée à 10<sup>-3</sup> S/cm. A contrario, le pentacène qui, lui, présente initialement la meilleure mobilité des trous se détériore très facilement en présence de F<sub>4</sub>-TCNQ et la conductivité maximale atteinte n'est que de 10<sup>-3</sup> S/cm.

**Tableau II-4 : Tableau récapitulatif des résultats principaux des semi-conducteurs dopés dans cette étude**

Matériau	Mobilité intrinsèque (cm <sup>2</sup> /(V.s))	Conductivité intrinsèque (S/cm)	Conductivité maximale (S/cm) et RM	Coefficient de Seebeck (μV/K) et RM
<b>C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	4,9 [214]	10 <sup>-8</sup> [21]	6,6 (38%)	De -1715 (2%) à -210 (75%)
<b>NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	3.10 <sup>-3</sup> [215]	5.10 <sup>-8</sup> [73]	9,2.10 <sup>-4</sup> (51%)	De -765 (4%) à 60 (134%)
<b>ZnPc:F<sub>4</sub>-TCNQ</b>	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-3</sup> [235]	10 <sup>-10</sup> [235]	4,2.10 <sup>-2</sup> (47%)	De 365 (0,8%) à 37 (185%)
<b>PEN:F<sub>4</sub>-TCNQ</b>	1.4 [240]	10 <sup>-8</sup> -10 <sup>-7</sup> [238,239]	3,9.10 <sup>-3</sup> (10%)	De 910 (0,3%) à 269 (54%)
<b>MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ</b>	2,7.10 <sup>-5</sup> [242]	x	9,1.10 <sup>-4</sup> (72%)	De 603 (1%) à 6 (72%)

De manière générale, les études en température ont montré que les mécanismes de conduction mis en jeu pouvaient correspondre à plusieurs modèles selon le taux de dopage. Alors que les échantillons modérément ou faiblement dopés montrent plutôt un mécanisme de conduction par sauts thermiquement activé, l'augmentation de la concentration en dopant entraîne une modification du comportement qui tend vers un état se rapprochant d'un état métallique interrompu par les joints de grains.

En conclusion, des outils simples comme les mesures de la conductivité et du coefficient Seebeck en fonction de la température et du ratio molaire ont permis d'optimiser et de comprendre le dopage de plusieurs matériaux de type n et de type p. Cette étape préliminaire était indispensable avant d'utiliser ces semi-conducteurs dopés dans des dispositifs électroniques.

# **Chapitre III : Dispositifs photovoltaïques et thermoélectriques à base de couches de transport dopées par co-sublimation**





# **I. Couches de transport dopées pour applications photovoltaïques**

## **I.1. Introduction**

Les cellules solaires à hétérojonction en volume à base d'un mélange polymère/fullerène ont été beaucoup étudiées ces 20 dernières années. Cette technologie prometteuse exhibe en effet des avantages de taille tels que l'utilisation de procédés de fabrication en voie liquide peu coûteux sur de grandes surfaces et la possibilité de fabriquer des dispositifs légers et flexibles. Cependant leur rendement et leur durée de vie sont encore trop limités et peuvent être améliorés directement ou indirectement grâce à l'utilisation de couches de transport.

En effet, dans un dispositif organique, la tension diminue considérablement à travers l'interface entre le métal et la couche organique. Cette chute de tension peut être réduite en utilisant des métaux ayant des travaux de sortie proches des niveaux de transport des matériaux organiques. Ainsi, pour l'injection des électrons, ceci demande très souvent l'utilisation de métaux très réactifs à faible travail de sortie. Une cellule OPV conventionnelle, constituée d'une couche active prise en sandwich entre une cathode en aluminium et une couche conductrice de trous de PEDOT:PSS sur une électrode transparente d'ITO, est la structure ayant ainsi été la plus largement étudiée. Cependant, l'utilisation d'une électrode facilement oxydable représente un inconvénient majeur en terme de stabilité. En inversant la polarité de collection de charge, une électrode d'argent présentant un travail de sortie plus élevé et une meilleure stabilité à l'air peut alors remplacer l'électrode d'aluminium pour donner naissance à une structure dite inversée.

L'interface métal/organique joue alors un rôle essentiel dans la détermination des performances finales du dispositif. En insérant une couche d'interface fonctionnelle, la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction des charge peut être minimisée et un contact sélectif pour un seul type de porteurs de charge peut être formé déterminant ainsi la polarité du dispositif. De plus une couche d'interface peut induire une modification des propriétés de surface changeant la morphologie des films, la suppression de la diffusion et des réactions entre les matériaux d'électrodes et le polymère et enfin la modulation du champ optique.

Plusieurs approches ont déjà été envisagées comme l'utilisation d'une couche sélective d'électrons à base de ZnO [129,131,249], TiO<sub>x</sub> [128,250], LiF [251], Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [252,253], poly(ethylene oxide) [254,255], ou encore des polyélectrolytes conjugués [133–135] entre la couche active et la cathode pour moduler l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface électrode/couche active induisant des capacités d'extraction d'électrons/blocage de trous et facilitant le transport des électrons. Pour le contact anode, le PEDOT:PSS est le matériau conducteur de trous le plus largement employé. Toutefois, ce matériau présente le désavantage d'être très acide (pH autour de 1) et d'être formulé dans une solution aqueuse difficilement déposable sur la couche active hydrophobe en configuration inversée. Quelques oxydes de métaux de transition (MoO<sub>3</sub> [256], NiO [257], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [140] et WO<sub>3</sub> [258,259]) très transparents et conducteurs ont été employés comme couches d'interface anode en remplacement du PEDOT:PSS.

Une autre approche peu étudiée dans les cellules OPV à base de polymère concerne l'utilisation de couches de transport dopées par co-sublimation sous vide. Pourtant cette technique aussi bien réalisable pour les conducteurs de trous que pour les conducteurs d'électrons offre plusieurs avantages tels qu'un excellent contrôle de la composition, de l'épaisseur et de l'homogénéité des couches.

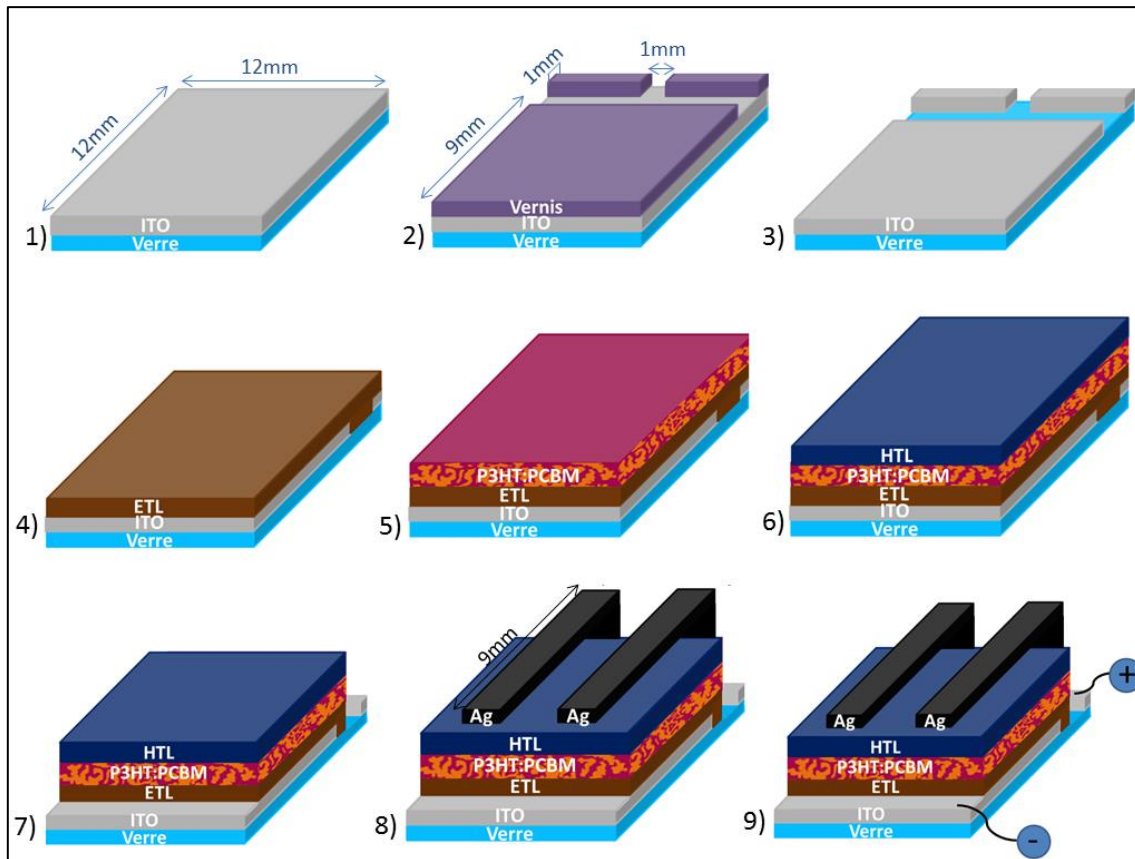
Le dopage provoque une augmentation de la densité de porteurs de charge dans les couches organiques et donc une augmentation de la conductivité et un déplacement du niveau de Fermi. Un dopage contrôlé d'un semi-conducteur correctement choisi permet donc potentiellement de minimiser les pertes ohmiques et d'optimiser l'injection des porteurs offrant ainsi un plus large choix en termes de matériaux d'électrodes.

Après avoir étudié les propriétés électriques de quelques couples dopant/matrice dans le chapitre précédent, nous proposons ici de les utiliser comme couches de transport de trous ou d'électrons dans des cellules photovoltaïques à base de polymères. Elaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

#### **I.1.a. Fabrication de cellules PV à base de P3HT:PCBM**

Toutes les cellules OPV développées dans cette thèse présentent une structure inversée avec une anode en argent, une cathode en ITO et une couche active à base de P3HT:PCBM. Seules les couches d'interface entre les électrodes et la couche active ont été modifiées. Un

dispositif typique est fabriqué sur un substrat de verre et contient 2 cellules OPV de 18 mm<sup>2</sup>. Les différentes étapes de fabrication de ce type de cellules sont schématisées sur la Figure III-1.



**Figure III-1 : Etapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque à base de P3HT:PCBM.**

#### *1.1.a.i. Gravure et nettoyage de la cathode d'ITO*

Tout d'abord, des substrats verre/ITO commerciaux de 12x12mm<sup>2</sup> présentant une résistance surfacique de 7Ω/□ sont gravés afin de conserver une surface d'ITO de 12x9mm<sup>2</sup> qui servira d'anode face à deux rectangles d'ITO disjoints qui serviront de reports de contact des cathodes. Pour cela, les surfaces d'ITO à conserver sont recouvertes d'une couche de vernis puis les substrats sont immergés 3 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée à 90°C pour réduire l'ITO non protégé. Les substrats sont ensuite nettoyés par différents solvants dans un bain à ultrasons: 10 minutes dans l'acétone, 10 minutes dans l'éthanol puis 10 minutes dans l'isopropanol.

#### *1.1.a.ii. Couche de transport d'électrons*

La couche de transport d'électrons utilisée comme référence est une couche de ZnO. Elle est déposée par spin coating à partir d'une solution commerciale de nanoparticules (SC002-DIG de Genes Ink) à une vitesse de 2400 rpm et une accélération de 1000 rpm/s pendant 50 s. La couche résultante de 20 nm d'épaisseur est ensuite chauffée pendant 30 minutes à 130°C.

Dans notre étude, cette couche est remplacée par une couche de transport d'électrons dopée n déposée par co-sublimation telle que le C60 ou le NTCDa dopé par du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Les épaisseurs et les taux de dopage peuvent être modifiés en utilisant les paramètres de dépôt optimaux déterminés dans le chapitre 2.

#### *1.1.a.iii. Couche active*

Une solution de P3HT:PCBM avec un ratio massique de 1:0,8 est tout d'abord préparée en dissolvant séparément 0,48 mg de PCBM (American dye source ADS61BFA) dans 1 mL d'ortho-dichlorobenzène (ODCB) et 60 mg de P3HT (BASF Sepiolid P200) dans 1 mL d'ODCB. Les deux solutions sont agitées pendant 30 minutes sur une plaque chauffante à 70°C avant d'être rassemblées dans un seul flacon qui est ensuite stocké sous agitation à 50°C pendant au moins 2 heures.

La solution est ensuite déposée sur la couche de transport d'électrons par spin coating en boîte à gants à 1200 rpm (1000 rpm/s) pendant 50 s, puis séchée sur une plaque chauffante à 50°C pendant 15 min. L'épaisseur de la couche active ainsi obtenue est de 180 nm.

#### *1.1.a.iv. Couche de transport de trous*

Le PEDOT:PSS (Heraeus RD Clevios F010) est la couche de transport de trous habituellement utilisée. Elle est également déposée par spin coating à 5500rpm (5500rpm/s) pendant 50s pour donner une couche solide de 20 nm d'épaisseur.

Dans notre étude le PEDOT:PSS est remplacé par une couche de transport de trous dopée p et déposée par co-sublimation telle que le ZnPc, le NPB ou le MeO-TPD dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ. Les épaisseurs et les taux de dopage peuvent varier en fonction des résultats utilisant les études préliminaires du chapitre 2.

#### *1.1.a.v. Dépôt de l'anode d'argent et recuit*

Le bord du substrat contenant les reports de contact en ITO et le bord opposé sont dégagés au moyen d'un scalpel puis deux électrodes d'argent de  $3 \times 9 \text{ mm}^2$  et de 80 nm d'épaisseur sont déposées à l'aide d'un masque par évaporation thermique sous vide ( $10^{-6}$  mbar) d'une poudre d'argent. La surface réelle de chaque cellule OPV correspond donc à la surface de superposition anode/cathode, c'est-à-dire  $3 \times 6 \text{ mm}^2$ .

Enfin les cellules OPV sont recuites 30 minutes à  $110^\circ\text{C}$  sur une plaque chauffante en boîte à gants avant d'être caractérisées.

#### **1.1.b. Caractérisation des cellules photovoltaïque**

##### *1.1.b.i. Caractéristique J(V)*

Une fois fabriquées, le rendement de chacune des 2 cellules du dispositif est déterminé en traçant leur caractéristique densité de courant en fonction de la tension J(V) sous illumination en boîte à gants. Pour cela, les échantillons sont placés dans un boîtier de mesure muni de pointes permettant une prise de contact aisée. Ce boîtier est relié à une unité source/mesure (SMU 2400 Keithley) qui permet via une interface automatisée de type Labview de balayer une gamme de tension, de mesurer le courant et de remonter à la densité de courant connaissant la surface active de la cellule. Un interrupteur « switch » permet de passer d'une cellule à l'autre sans avoir à déplacer le dispositif. Dans ce rapport, les cellules OPV sont caractérisées de -1,5 à 1,5V avec un pas de 0,025V.

Pour les mesures sous illumination, l'éclairement incident est fourni par un simulateur solaire Solar Cell Test KHS dont l'intensité lumineuse est réglable à l'aide d'une cellule de référence en silicium. La lumière incidente de référence doit correspondre au spectre solaire AM1.5 ayant une intensité de  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Un facteur de correction appelé « mismatch factor » est donc préalablement calculé afin de prendre en compte les écarts entre le spectre du simulateur solaire et le spectre standard AM1.5. Cette courbe J(V) permet de déterminer les principales valeurs caractéristiques d'une cellule PV à savoir la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , le facteur de forme FF, la puissance maximale délivrée par la cellule  $P_{max}$  et donc le rendement  $\eta$ . Elle permet également d'évaluer de manière approximative les résistances série et parallèle de la cellule.

*I.1.b.ii. Détermination des résistances série et parallèle*

Dans l'obscurité, une cellule solaire est équivalente à une diode ayant une caractéristique  $I(V)$  de forme exponentielle laissant passer un faible courant en polarisation inverse et un courant augmentant rapidement en polarisation directe. La forme analytique du courant d'obscurité est alors :

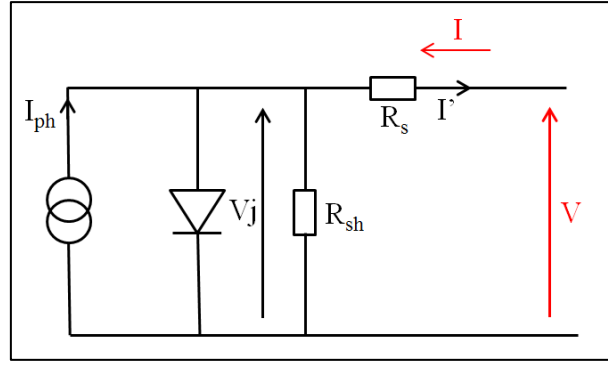
$$I_{obs}(V) = I_0 \left( e^{\frac{eV}{nk_B T}} - 1 \right) \quad (III-1)$$

Avec  $I_0$ , le courant inverse,  $e$  la charge élémentaire,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $n$  le facteur d'idéalité. Dans le cas d'une diode idéale,  $n$  vaut 1 (courant de diffusion uniquement), et atteindre 2 dans le cas d'une diode entièrement gouvernée le mécanisme de génération/recombinaison.

Sous éclairage, la cellule PV génère un courant inverse  $I_{ph}$  comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe II.1 du chapitre I. La forme de la densité de courant résultante devient alors :

$$I(V) = I_0 \left( e^{\frac{eV}{nk_B T}} - 1 \right) - I_{ph} \quad (III-2)$$

Cependant, dans une cellule réelle plusieurs facteurs peuvent provoquer des pertes. Il faut en effet tenir compte des résistances de contact entre la couche active et les électrodes et des pertes ohmiques dues à la résistivité des matériaux. Ces pertes interviennent dans la résistance série de la cellule  $R_s$  qui doit donc être minimale. De plus, une cellule est généralement sujette à des courants de fuite et des recombinaisons qui interviennent dans une résistance  $R_{sh}$  connectée en parallèle et shuntant la cellule PV. Cette résistance doit donc quant à elle être maximale. Une cellule solaire photovoltaïque peut alors être représentée par le schéma électrique équivalent de la Figure III-2 en tenant compte des résistances série  $R_s$  et parallèle  $R_{sh}$ .



**Figure III-2 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.**

En convention générateur, le courant  $I'$  peut alors s'exprimer sous la forme :

$$I' = I_{ph} - I_0 \left( e^{\frac{eV_j}{nk_B T}} - 1 \right) - \frac{V_j}{R_{sh}} \quad (\text{III-3})$$

Avec  $V_j$  la tension à travers la jonction.

Or on a  $V_j = V + R_s I'$ . L'équation (III-3) devient donc :

$$I' = I_{ph} - I_0 \left( e^{\frac{e(V+R_s I')}{nk_B T}} - 1 \right) - \frac{V + R_s I'}{R_{sh}} \quad (\text{III-4})$$

On constate bien que pour une cellule,  $R_s$  doit tendre vers 0 et  $R_{sh}$  vers l'infini. Les résistances peuvent être approchées graphiquement à partir de la caractéristique  $I'(V)$  aux points particuliers  $V_{OC}$  et  $I_{SC}$ . En effet,

$$dI' = \left( -I_0 \frac{e}{nk_B T} e^{\frac{eV_j}{nk_B T}} - \frac{1}{R_{sh}} \right) dV_j \quad (\text{III-5})$$

Or en utilisant le changement de variable  $V_j = V + R_s I$  soit  $dV_j = dV + R_s dI$ , on obtient :

$$\frac{dV}{dI'} = -R_s - \frac{R_{sh}}{I_0 \frac{eR_{sh}}{nk_B T} e^{\frac{eV_j}{nk_B T}} + 1} \quad (\text{III-6})$$

En  $I'=0$ , l'expression précédente devient :

$$\left(\frac{dV}{dI'}\right)_{I'=0} = -R_s - \frac{R_{sh}}{I_0 \frac{eR_{sh}}{nk_B T} e^{\frac{eV}{nk_B T}} + 1} \quad (\text{III-7})$$

Or, lorsque  $I=0$ ,  $V = V_{OC} \gg \frac{e}{nk_B T}$ , on peut donc négliger le terme  $\frac{R_{sh}}{I_0 \frac{eR_{sh}}{nk_B T} e^{\frac{eV}{nk_B T}} + 1}$ . On a alors la relation très simple :

$$\left(\frac{dV}{dI'}\right)_{I'=0} \approx -R_s \quad (\text{III-8})$$

En  $V=0$ , l'expression précédente devient :

$$\left(\frac{dV}{dI'}\right)_{V=0} = -R_s - \frac{R_{sh}}{I_0 \frac{eR_{sh}}{nk_B T} e^{\frac{eR_s I}{nk_B T}} + 1} \quad (\text{III-9})$$

Or, si  $R_s$  est faible devant  $R_{sh}$ ,  $I_0 \frac{eR_{sh}}{nk_B T} e^{\frac{eR_s I}{nk_B T}} \ll 1$ , l'expression (III-9) devient approximativement :

$$\left(\frac{dV}{dI'}\right)_{V=0} \approx -R_s - R_{sh} \approx -R_{sh} \quad (\text{III-10})$$

En général, la courbe  $I(V)$  est tracée en convention récepteur avec une puissance négative (courant  $I$  photogénéré négatif). On a donc :

$$\left(\frac{dI}{dV}\right)_{V=0} \approx \frac{1}{R_{sh}} \quad (\text{III-11})$$

et

$$\left(\frac{dI}{dV}\right)_{I=0} \approx \frac{1}{R_s} \quad (\text{III-12})$$

L'inverse des coefficients directeurs des tangentes à la courbe  $I(V)$  (ou  $J(V)$ ) en  $V=0$  et  $I=0$  correspondent respectivement et approximativement à  $R_{sh}$  et  $R_s$ .

Physiquement,  $R_s$  fait intervenir la conductivité des matériaux et donc la mobilité des électrons et des trous dans les régions accepteur et donneur, et dans les couches de transport. La mobilité peut être affectée par la charge d'espace, les pièges et d'autres barrières



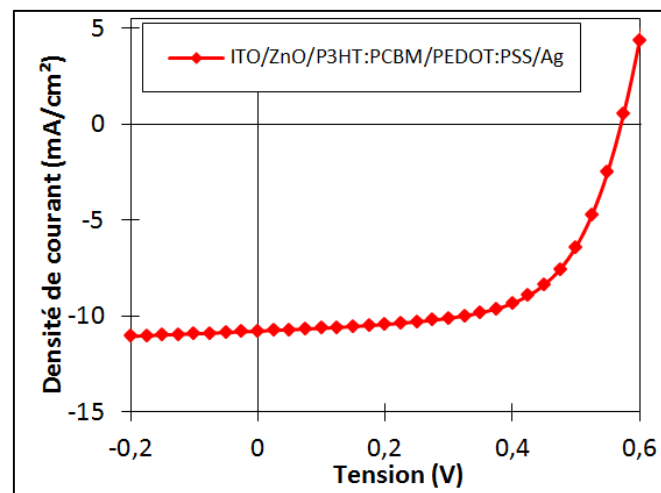
énergétiques à franchir par sauts. La résistance série varie évidemment avec la distance que doivent parcourir les porteurs donc augmente avec l'épaisseur des couches.

La résistance shunt rend compte des courants de fuite et des recombinaisons des porteurs. De plus, comme  $R_s \ll R_{sh}$ , cette résistance traduit aussi des recombinaisons intervenant plus loin de l'interface donneur/accepteur, comme aux électrodes par exemple.

En résumé,  $R_{sh}$  est la résistance limitante en polarisation inverse,  $R_s$  est limitante en polarisation directe.

### *1.1.b.iii. Caractéristique de la cellule standard de référence*

La structure classique d'une cellule PV fabriquée dans notre laboratoire est Verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag en suivant la procédure du paragraphe I.1.a. Au cours de ce travail, cette structure optimale a été fabriquée régulièrement pour confirmer la validité de chaque série. La Figure III-3 représente une courbe J(V) moyenne sur 24 cellules fabriquées pendant cette thèse.



**Figure III-3 : Caractéristique J(V) moyenne sur 24 cellules de référence Verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag sous illumination (AM1.5, 100mW/cm²).**

Les valeurs caractéristiques associées à cette cellule de référence (Tableau III-1) seront régulièrement utilisées pour les comparer à nos travaux.

**Tableau III-1 : Performances moyennes sur 24 cellules de référence Verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag (résultats de la meilleure cellule entre parenthèses)**

Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
0,567 (0,571)	10,8 (11,4)	0,629 (0,660)	3,83 (4,28)	44 (38)	5215 (6086)

## I.2. Couches de transport d'électrons

### I.2.a. C60 dopé par Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### I.2.a.i. Présentation

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet d'une couche de transport d'électrons à base de C60 dopé par du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans des cellules OPV à base de P3HT:PCBM.

Tout d'abord, une fine couche de carbonate de césium pure entre la couche active et la cathode a déjà été utilisée dans des dispositifs électroniques organiques [140,252,253,260,261]. Que cette couche soit déposée par voie liquide ou par évaporation, il a été observé qu'elle entraînait une réduction du travail de sortie de la cathode en formant un complexe avec le matériau de la cathode [212,262], améliorant ainsi l'injection des charges. Conjointement, les fullerènes, comme le C60 ou le PCBM, sont connus pour être de bons accepteurs et transporteurs d'électrons, très utilisés dans les dispositifs OPV. Or, la structure idéale d'une cellule solaire à hétérojonction en volume est un réseau interpénétré avec un gradient de concentration en accepteur d'électrons de l'anode à la cathode [263]. Une fine couche de fullerène entre la couche active et la cathode crée alors une surface de transfert d'électrons plus efficace et améliore l'efficacité d'extraction des électrons. De plus, l'effet du C60 dopé n'a été étudié dans des dispositifs OPV à base de petites molécules et les résultats montrent une amélioration incontestable du rendement de conversion [156,264].

Connaissant donc les avantages du C60 et du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et après avoir démontré dans le deuxième chapitre que le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> était un excellent dopant pour le C60 en augmentant sa conductivité jusqu'à 6 S/cm, nous avons naturellement décidé d'étudier l'effet du mélange C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en tant que couche de transport d'électrons (ETL) dans des cellules OPV à base de P3HT:PCBM.

*I.2.a.ii. Optimisation de la couche de transport d'électrons à base de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

La première série de tests a consisté en l'étude de l'effet de la concentration en dopant d'une couche de 10 nm de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilisée comme ETL dans une cellule OPV inversée à base de P3HT:PCBM. Comme le montre le Tableau III-2, le dispositif le plus performant a été obtenu pour un ratio molaire de 35%, ce qui correspond à la meilleure conductivité électrique de la couche ETL : le rendement est optimal avec 3,45% pour un facteur de forme maximal d'environ 0,60. La tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) et la résistance série ( $R_s$ ) semblent être les principaux paramètres influencés par le niveau de dopage de la couche de C60 :Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.  $V_{oc}$  augmente et  $R_s$  diminue lorsque la concentration en dopant augmente de 2 à 35% et la conductivité de l'ETL de  $10^{-5}$  à 10 S/cm. Concernant les dispositifs dopés au-delà de 75%, la diminution rapide de la conductivité influe directement sur les valeurs de  $R_s$  et  $J_{sc}$ .

**Tableau III-2 : Performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM composées d'une couche de 10 nm de C60 dopée par Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme ETL. Performances moyennes sur 4 cellules et résultats de la meilleure cellule entre parenthèses.**

ETL	$\sigma_{C60:Cs_2CO_3}$ (S/cm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )
Sans ETL		0,412 (0,444)	10,8 (11,2)	0,445 (0,429)	1,97 (2,13)	80 (85)	1318 (1009)
10 nm C60	$10^{-8}$	0,470 (0,490)	10,7 (11,6)	0,485 (0,485)	2,46 (2,90)	67 (56)	1559 (2101)
10 nm C60:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2%)	$10^{-5}$ - $10^{-4}$	0,490 (0,509)	10,4 (10,4)	0,501 (0,544)	2,57 (2,87)	65 (49)	2455 (3288)
10 nm C60:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (15%)	0.1-1	0,498 (0,518)	10,5 (11,2)	0,519 (0,580)	2,77 (3,37)	65 (49)	2665 (3750)
10 nm C60:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (25%)	1-5	0,480 (0,493)	11,7 (11,8)	0,509 (0,534)	2,87 (3,11)	57 (55)	1442 (1921)
<b>10 nm C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(35%)</b>	<b>5-10</b>	<b>0,516</b> <b>(0,517)</b>	<b>10,8</b> <b>(11,2)</b>	<b>0,565</b> <b>(0,597)</b>	<b>3,14</b> <b>(3,45)</b>	<b>54</b> <b>(48)</b>	<b>2852</b> <b>(4370)</b>
10 nm C60:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (75%)	$10^{-3}$ - $10^{-2}$	0,540 (0,535)	9,6 (9,9)	0,553 (0,560)	2,85 (2,96)	64 (53)	3221 (3923)
10 nm Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0,495 (0,502)	10,3 (10,1)	0,557 (0,563)	2,83 (2,85)	57 (61)	3509 (3552)

Il est bien connu que le  $V_{oc}$  est généralement relié directement à la différence d'énergie entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur lorsque le contact est ohmique.

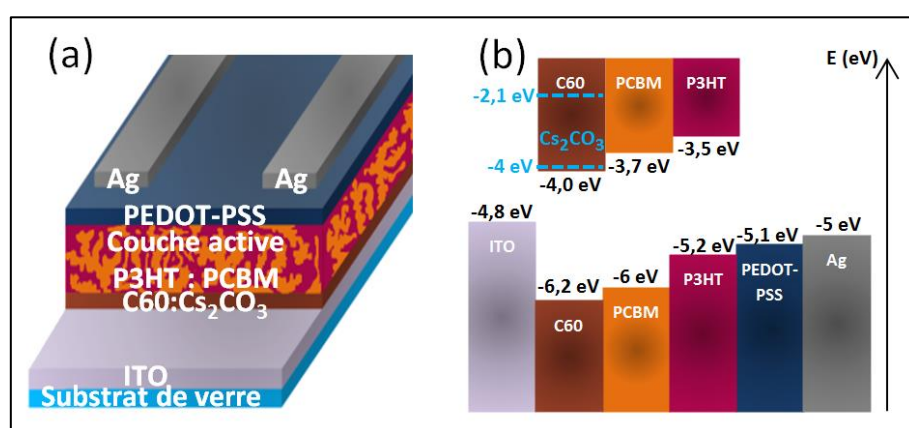
Cependant, lorsque le contact n'est pas parfaitement ohmique, le  $V_{oc}$  dépend aussi des électrodes de contact [263,265] et plus particulièrement de la courbure de bande à l'interface métal/organique (liée à l'accumulation de charges). Ainsi, il a été montré que la relation entre le  $V_{oc}$  et la différence d'énergie entre le niveau HOMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur était de la forme

$$V_{oc} = \frac{1}{q}(E_{HOMO_{donneur}} - E_{LUMO_{accepteur}}) - \Delta V_b \quad (III-13)$$

Où  $\Delta V_b$  est la somme des pertes ohmiques liées à la courbure de bande [265] et  $q$  la charge élémentaire.

En dopant la couche ETL jusqu'à l'obtention d'une conductivité optimale, le contact est amélioré, le niveau de Fermi remonte (comme nous l'avons montré dans le chapitre II) et la zone de déplétion devient étroite. Les pertes  $\Delta V_b$  diminuent et la tension  $V_{oc}$  augmente.

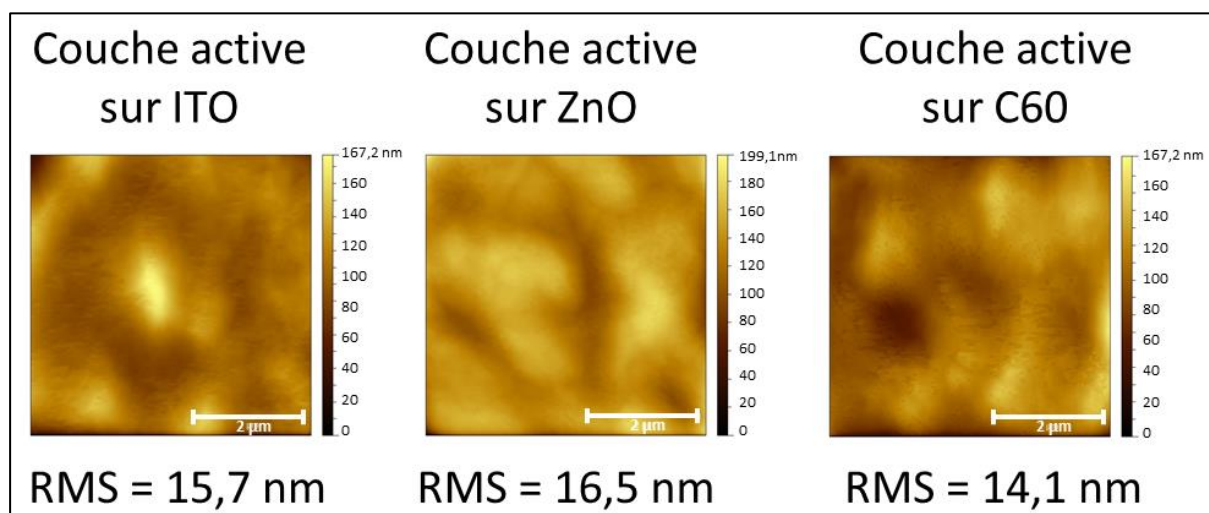
Il peut aussi être souligné que même une simple fine couche de C60 non dopée est bénéfique par rapport au dispositif sans couche d'interface. La raison de cette amélioration pourrait être liée au fait que le C60 empêche un contact direct entre le P3HT et l'ITO et aussi qu'il présente une LUMO légèrement plus basse que le PCBM, ce qui permet une structure de niveau d'énergie en cascade et donc améliore le contact entre la couche active et la cathode comme indiqué sur la Figure III-4.



**Figure III-4 : Architecture (a) et diagramme d'énergie (b) d'une cellule à base de P3HT:PCBM composée d'une couche de C60 dopée par du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme couche de transport d'électrons.**

En plus de cette augmentation de la surface de transfert de charge proche de l'électrode d'ITO, le C60 améliore la mouillabilité de la couche active comparé à un dépôt

effectué directement sur l'ITO inorganique. Ceci indique que l'adhérence et donc la qualité de l'interface est améliorée. Ceci est confirmé par les images AFM de la Figure III-5 qui révèlent qu'une couche de P3HT:PCBM déposée sur du C60 est plus homogène, avec des variations d'épaisseur plus faibles, qu'une même couche déposée sur du ZnO ou directement sur l'ITO.



**Figure III-5 : Images AFM de couches de P3HT:PCBM déposées sur de l'ITO, du ZnO et du C60.**

On peut aussi noter dans le Tableau III-2 que même une simple couche de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  seul entre la couche active et la cathode augmente aussi les performances du dispositif. L'effet bénéfique du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  dans des cellules OPV a déjà été largement étudié [140,252,260]. Ceci peut être attribué à une diminution du travail de sortie de la cathode menant à une extraction des charges plus efficace.

**Tableau III-3 : Performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM composées d'une couche de C60 non dopée comme ETL. Performances moyennes sur 4 cellules et résultats de la meilleure cellule entre parenthèses.**

ETL	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	Rs ( $\Omega$ )	Rsh ( $\Omega$ )
Sans ETL	0,412 (0,444)	10,8 (11,2)	0,445 (0,429)	1,97 (2,13)	80 (85)	1318 (1009)
2 nm C60	0,464 (0,475)	11,0 (11,8)	0,491 (0,517)	2,51 (2,89)	73 (61)	2241 (2780)
<b>6 nm C60</b>	<b>0,494</b> <b>(0,486)</b>	<b>10,6</b> <b>(11,3)</b>	<b>0,553</b> <b>(0,546)</b>	<b>2,89</b> <b>(3,00)</b>	<b>52</b> <b>(43)</b>	<b>2735</b> <b>(2323)</b>
10 nm C60	0,470 (0,490)	10,7 (11,6)	0,485 (0,485)	2,46 (2,90)	67 (56)	1559 (2101)

La seconde série de tests résumée dans le Tableau III-3 porte sur la variation de l'épaisseur d'une couche de C60 non dopée. Les performances optimales ont été obtenues pour une épaisseur de C60 de 6 nm. Au-delà de cette épaisseur, la faible conductivité du C60 non dopé devient cruciale et induit un contact non ohmique diminuant le  $V_{oc}$  et augmentant  $R_s$  (ce qui a pour conséquence de diminuer de façon drastique le facteur de forme FF).

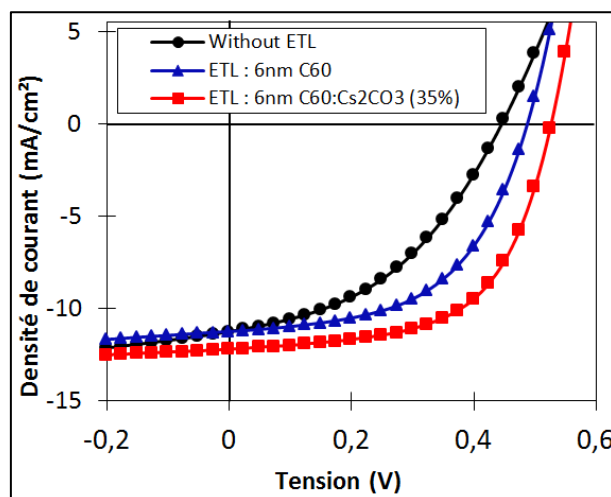
Enfin, le Tableau III-4 montre les performances photovoltaïques de dispositifs similaires comportant une couche optimale de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(35%) comme ETL avec différentes épaisseurs. Les résultats du Tableau III-4 peuvent être directement comparés à ceux du Tableau III-3 pour démontrer que quelle que soit l'épaisseur, doper la couche de C60 par du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> améliore la conversion photovoltaïque sans modifier le  $V_{oc}$ , ce qui paraît tout à fait cohérent puisqu'il dépend de la position des niveaux de conduction dans les systèmes  $\pi$ -conjugués [266] :  $V_{oc}$  diminue si on fait intervenir un niveau polaronique de basse énergie. Comme pour le C60 non dopé, l'épaisseur optimale déterminée est de 6 nm. En effet, FF et  $J_{sc}$  augmentent lorsque l'épaisseur de la couche de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(35%) est de 6 nm grâce à l'amélioration de l'interface couche active/cathode. Pour des épaisseurs inférieures à 6 nm, la diminution du rendement peut être expliquée principalement par une résistance série qui est multipliée par 2 et une résistance parallèle qui est divisée par 2 pour une épaisseur de 2 nm. Ainsi, les pertes peuvent être dues aux phénomènes de recombinaisons qui empêchent une partie des charges photo-générées d'atteindre les électrodes. Des épaisseurs plus élevées entraînent une diminution des performances principalement à cause d'une diminution du  $J_{sc}$ .

**Tableau III-4 : Performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM composées d'une couche de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(35%) comme ETL. Performances moyennes sur 4 cellules et résultats de la meilleure cellule entre parenthèses.**

ETL	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )
Sans ETL	0,412 (0,444)	10,8 (11,2)	0,445 (0,429)	1,97 (2,13)	80 (84)	1318 (1009)
2 nm C60:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (35%)	0,497 (0,517)	11,0 (10,7)	0,472 (0,493)	2,59 (2,75)	73 (70)	1505 (2213)
<b>6 nm C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(35%)</b>	<b>0,515</b> <b>(0,520)</b>	<b>12,0</b> <b>(12,2)</b>	<b>0,579</b> <b>(0,598)</b>	<b>3,58</b> <b>(3,79)</b>	<b>43</b> <b>(38)</b>	<b>2973</b> <b>(2761)</b>
10 nm C60:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (35%)	0,516 (0,517)	10,8 (11,2)	0,565 (0,565)	3,14 (3,46)	54 (48)	2852 (4370)

### 1.2.a.iii. Bilan

En conclusion, nous avons montré que le rendement de conversion photovoltaïque de cellules OPV inversées à base de P3HT:PCBM était amélioré grâce à l'utilisation d'une couche de transport d'électrons à base de C60 dopé par du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . Des rendements jusqu'à 3,79% ont été atteints comparés à 3% pour un dispositif utilisant une couche de C60 non dopée et 2,13% pour un dispositif sans ETL. De manière générale, l'introduction d'une couche de  $\text{C60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$  entraîne l'amélioration des trois paramètres  $V_{oc}$ , FF, et  $J_{sc}$  comparé au dispositif sans ETL comme le montrent les courbes  $J(V)$  de la Figure III-6. Cette amélioration dépend du niveau de dopage de la couche de  $\text{C60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$  et peut être attribuée à une amélioration de la morphologie de la couche active et, à une extraction et un transport plus efficaces des électrons de la couche active vers la cathode.



**Figure III-6 : Courbes  $J(V)$  des meilleures cellules solaires obtenues à base de P3HT:PCBM sans ETL (ronds noirs), avec 6 nm de C60 non dopé comme ETL (triangles bleus) et avec 6 nm de  $\text{C60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (carrés rouges).**

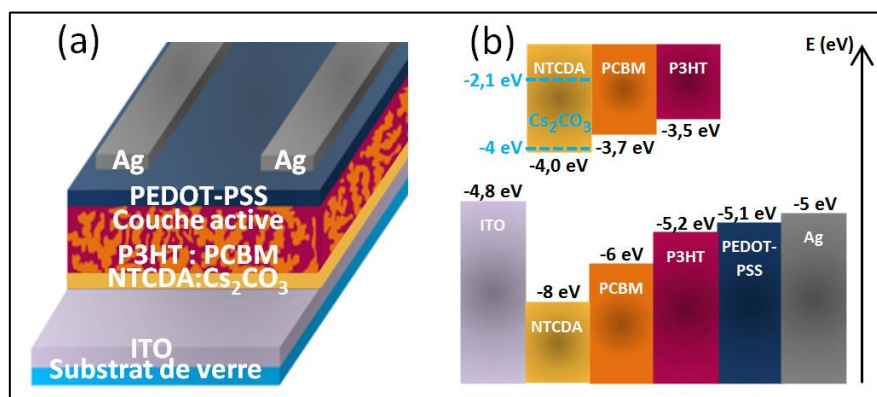
### 1.2.b. NTCDA dopé par le $\text{Cs}_2\text{CO}_3$

#### 1.2.b.i. Présentation

Dans cette partie, l'ETL de  $\text{C60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$  est remplacée par une couche de NTCDA: $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . La Figure III-7 représente le diagramme de bandes d'énergie de la cellule solaire inversée à base de P3HT:PCBM fabriquée dans cette étude. Il met en évidence le fait que les positions des niveaux énergétiques du NTCDA sont particulièrement intéressantes et permettent en théorie un bon transfert des électrons photogénérés de la couche active vers le NTCDA tout en jouant aussi le rôle de bloqueur de trous. Cependant, des images AFM



(Figure II-19 du chapitre II) ont montré que les grains de NTCDA sont relativement volumineux et que la rugosité de surface de la couche est importante lorsque l'épaisseur de la couche augmente. En conséquence, les couches de NTCDA utilisées comme ETL dans les cellules solaires resteront d'une très faible épaisseur pour éviter des problèmes de court-circuit et proche de celle qui avait été trouvée dans l'étude du C60 (6nm).



**Figure III-7 : Architecture (a) et diagramme d'énergie (b) d'une cellule à base de P3HT:PCBM composée d'une couche de NTCDA dopée par du Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme couche de transport d'électrons.**

#### *1.2.b.ii. Optimisation de l'ETL de NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

Les cellules solaires ont été fabriquées comme décrit dans le paragraphe I.1.a à un détail près. Avant le dépôt de la couche active, la couche de NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est recuite 30 minutes à 150°C en boîte à gants afin d'éliminer l'eau pouvant avoir été absorbée par le NTCDA anhydre [231]. Les performances des cellules solaires fabriquées sont détaillées dans le Tableau III-5 et les principales caractéristiques ont été tracées sur la Figure III-8. L'insertion d'une fine couche peu conductrice de NTCDA non dopé a un effet très négatif sur la densité de courant J<sub>sc</sub> et donc les performances des cellules chutent comparé à un dispositif qui n'utilise pas d'ETL. Doper cette ETL de NTCDA par Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est sans conteste bénéfique pour les performances des cellules solaires quelle que soit la quantité de dopant introduite. Cette amélioration peut être attribuée à une meilleure densité de courant de court-circuit J<sub>sc</sub> et à un meilleur facteur de forme mais aussi et de manière plus prononcée à une plus petite résistance série R<sub>s</sub> et une meilleure tension de circuit ouvert V<sub>oc</sub> qui demeure sensiblement constante pour les taux de dopage utilisés ; en fait, comme nous l'avons montré dans le chapitre II, la conductivité varie peu pour des taux de dopage compris entre 10% et 40% et par conséquent les niveaux de conduction mis en jeu sont les mêmes. Enfin, le dopage montre bien l'amélioration du contact entre l'électrode d'ITO et la couche active [263,265] qui a permis d'obtenir un rendement optimal de 3,8%.

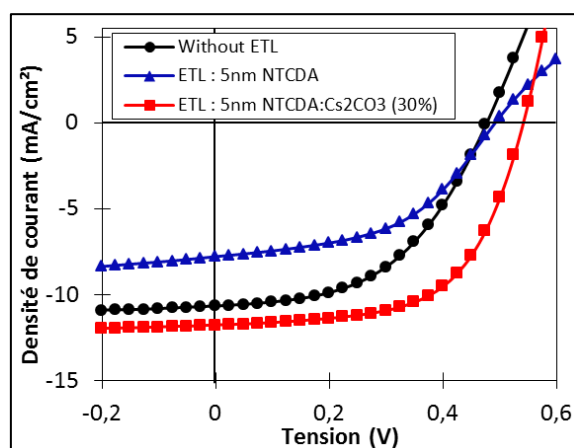


**Tableau III-5 : Performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM composées d'une couche de 5 nm de NTCDA dopé par  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  comme ETL. Performances moyennes sur 4 cellules et résultats de la meilleure cellule entre parenthèses.**

ETL	$\sigma_{\text{NTCDA:Cs}_2\text{CO}_3}$ (S/cm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	R <sub>s</sub> ( $\Omega$ )	R <sub>sh</sub> ( $\Omega$ )
Sans ETL	x	0,461 (0,474)	9,6 (10,6)	0,453 (0,497)	2,04 (2,51)	113 (78)	2193 (3268)
5 nm NTCDA	$5 \cdot 10^{-8}$	0,455 (0,493)	6,9 (7,80)	0,467 (0,490)	1,48 (1,88)	141 (136)	1682 (1724)
5 nm NTCDA:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10%)	$10^{-4}$	0,553 (0,554)	9,7 (10,1)	0,598 (0,601)	3,21 (3,38)	58 (54)	3080 (2829)
5 nm NTCDA:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (20%)	$2 \cdot 10^{-4}$	0,554 (0,556)	10,5 (10,9)	0,545 (0,539)	3,19 (3,25)	73 (74)	2551 (2666)
<b>5 nm NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30%)</b>	<b><math>4 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b>0,528 (0,536)</b>	<b>11,4 (11,8)</b>	<b>0,617 (0,603)</b>	<b>3,73 (3,80)</b>	<b>38 (41)</b>	<b>5985 (4626)</b>
5 nm NTCDA:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (40%)	$6 \cdot 10^{-4}$	0,561 (0,548)	10,2 (11,0)	0,570 (0,592)	3,25 (3,58)	59 (49)	2332 (2521)

### 1.2.b.iii. Conclusion

L'utilisation d'une fine couche de NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> améliore considérablement le transport de charges au sein d'une cellule OPV à base de P3HT:PCBM et par conséquent son efficacité. La Figure III-8 met en évidence l'augmentation de la densité de courant de court-circuit et surtout l'augmentation de la tension de circuit ouvert grâce à une diminution des pertes ohmiques.



**Figure III-8 : Courbes J(V) des meilleures cellules solaires obtenues à base de P3HT:PCBM sans ETL (ronds noirs), avec 5 nm de NTCDA non dopé comme ETL (triangles bleus) et avec 5 nm de NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carrés rouges).**

### I.2.c. Comparaison C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NTCDA:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et ZnO

Le Tableau III-6 reprend les performances optimales obtenues avec les deux couches dopées étudiées qui sont comparées à la cellule de référence à base de ZnO. On peut immédiatement noter que dans tous les cas, des rendements très proches ont été obtenus bien que les caractéristiques diffèrent. L'analyse détaillée de ce tableau permet de mettre en évidence quelques tendances sur ces variations.

**Tableau III-6 : Tableau comparatif des ETL optimisées de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de NTCDA Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans des cellules OPV à base de P3HT:PCBM**

ETL	$\sigma$ (S/cm)	AE matrice (eV)	PI matrice (eV)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	Rs ( $\Omega$ )	Rsh ( $\Omega$ )
6 nm C60:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (35%)	5	4	6,2	0,515 (0,520)	12,0 (12,2)	0,579 (0,598)	3,58 (3,79)	43 (38)	2973 (2761)
5 nm NTCDA:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (30%)	4.10 <sup>-4</sup>	4	8	0,528 (0,536)	11,4 (11,8)	0,617 (0,603)	3,73 (3,80)	38 (41)	5985 (4626)
20 nm ZnO	<10 <sup>-5</sup>	3,1	7,2	0,567 (0,571)	10,8 (11,4)	0,629 (0,660)	3,83 (4,28)	44 (38)	5215 (6086)

Tout d'abord, la résistance parallèle Rsh est liée au courant de fuite et aux recombinaisons pouvant aussi avoir lieu aux interfaces. En utilisant une ETL à large bande interdite on améliore la sélectivité du contact en diminuant la fuite de trous à l'interface. Ainsi, on observe que plus le potentiel d'ionisation de l'ETL est élevé, plus la résistance parallèle augmente [267–270].

On peut aussi remarquer que lorsque l'on ne considère que les dispositifs optimisés comme c'est le cas dans le Tableau III-6, Rs ne dépend pas de l'ETL. On peut donc imaginer que dans tous les cas un contact ohmique a été obtenu. Le Voc est alors directement lié à la différence d'énergie entre le niveau HOMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur. On remarque cependant que ce Voc diffère en fonction de l'ETL utilisée avec un maximum de 0,57 V avec le ZnO (qui est le matériau le moins conducteur ( $\sigma < 10^{-5}$  S/cm)). On peut penser que la couche ETL joue également le rôle d'accepteur. En effet, le volume de la couche active est constitué d'interface P3HT:PCBM qui influence majoritairement la valeur du Voc. Cependant, localement au niveau de l'ETL, on doit également considérer l'interface P3HT:ETL. Ainsi la différence LUMO<sub>ETL</sub>-HOMO<sub>donneur</sub> peut modifier légèrement la valeur du Voc. On obtient ainsi des Voc équivalents avec le NTCDA ou le C60 qui ont des affinités

électroniques similaires. Concernant le ZnO, le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique habituellement utilisés dans la littérature sont respectivement autour de 3,1 et 7,2 eV. Dans le cas de nanoparticules, ces valeurs dépendent de la taille des particules et des conditions de synthèses [271]. Le travail de sortie des nanoparticules de ZnO utilisées est de 4,0 eV d'après les données du fournisseur ([www.genesink.com](http://www.genesink.com)). La bande de conduction plus haute que les LUMO du C60 et du NTCDA pourrait alors expliquer l'obtention d'un Voc plus élevé. L'excellent transfert de charges du P3HT vers des nanoparticules de ZnO a également été étudié dans le cas de cellules photovoltaïque hybrides (organique/inorganique) [272,273].

D'après le Tableau III-6, le courant photogénéré peut être lié à la conductivité de la couche d'interface. On observe en effet que plus  $\sigma$  augmente, plus Jsc est grand. Cependant, il faut garder à l'esprit que la séparation de phase de la couche active à l'échelle nanométrique peut être modifiée lors du dépôt en fonction de la couche sous-jacente [274–276]. L'ETL influe en effet sur la mouillabilité, l'adhésion et le séchage de la couche active. Or l'organisation de la couche active, régissant la percolation et la surface de transfert de charge entre le donneur et l'accepteur, est le paramètre principal influençant la densité de courant [277–279]. On pourrait penser que l'absorption optique de l'ETL qui est placée entre l'électrode transparente et la couche active influence également la valeur de Jsc. Or, la couche de C60 qui est la plus absorbante dans la gamme du visible mais aussi la plus conductrice fournit les valeurs de Jsc les plus élevées. En effet, étant données les faibles épaisseurs utilisées, l'absorption de l'ETL reste négligeable.

Le facteur de forme et le rendement résulte de la combinaison des résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$ , du Voc et du Jsc. Ainsi, plus  $R_s$  est faible et  $R_{sh}$  élevé, plus FF est élevé, plus le produit  $V_{oc} \times I_{sc} \times FF$  est élevé et plus le rendement est élevé.

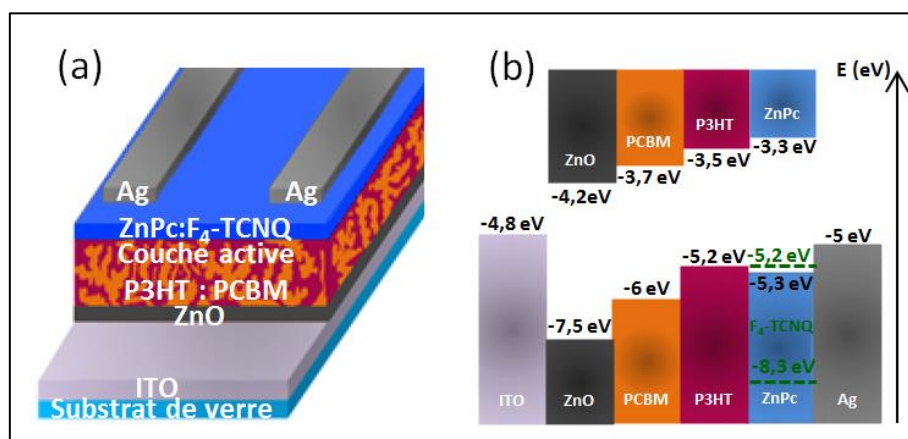
### **I.3. Couches de transport de trous**

#### **I.3.a. ZnPc dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ**

##### *I.3.a.i. Présentation*

Le ZnPc est communément utilisé comme semi-conducteur photoactif dans des cellules OPV à base de petites molécules. Cependant, dans ce même type de dispositif, il a également été dopé par un dopant de chez Novaled pour faciliter l'injection et le transport des

trous de la couche active vers la cathode [159]. Nous proposons ici de tester l'efficacité d'une couche de  $\text{ZnPc:F}_4\text{-TCNQ}$  dans une cellule photovoltaïque inversée à base de  $\text{P3HT:PCBM}$  en remplacement de la couche de  $\text{PEDOT:PSS}$  pour obtenir la structure décrite sur la Figure III-9.



**Figure III-9 : Architecture (a) et diagramme d'énergie (b) d'une cellule à base de  $\text{P3HT:PCBM}$  composée d'une couche de  $\text{ZnPc}$  dopée par  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$  comme couche de transport de trous.**

### *1.3.a.ii. Optimisation de la couche de transport de trous à base de $\text{ZnPc:F}_4\text{-TCNQ}$*

Il est important de souligner que beaucoup de dispositifs fabriqués dans cette étude n'ont pas fourni des résultats reproductibles. Nombre d'entre eux étaient en effet court-circuités ou présentaient de forts courants de fuite caractérisés par des résistances parallèles très faibles. Ceci est probablement dû à l'instabilité de la couche polycristalline de  $\text{ZnPc:F}_4\text{-TCNQ}$  qui entraîne la diffusion rapide des molécules de  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$  dans les autres couches du dispositif et provoque sa destruction comme l'ont observé Gao et Kahn [29].

Nous avons tout de même essayé de comparer les performances des cellules OPV fabriquées en éliminant les dispositifs non fonctionnels. Pour une couche de  $\text{ZnPc:F}_4\text{-TCNQ}$  de 5 nm d'épaisseur, nous sommes parvenus à observer une tendance, nous avons donc synthétisé ces résultats dans le Tableau III-7.

Tout d'abord, un dispositif ne contenant pas de couche de transport de trous est court-circuité (rendement de 0%). En effet, la couche de transport joue avant tout un rôle de couche tampon empêchant la diffusion de l'électrode d'argent à travers la couche active. En ajoutant une couche de 5 nm de  $\text{ZnPc}$  non dopé, un comportement de diode apparaît et un rendement

faible peut être observé. En dopant cette couche avec un ratio molaire de 26%, tous les paramètres photovoltaïques sont augmentés et un rendement supérieur à 1% a été obtenu. Ces résultats, bien que peu reproductibles, montre que le dopage a un effet positif sur le fonctionnement de la cellule si on prend un dispositif sans HTL comme référence. En revanche les résultats obtenus sont bien inférieurs à ceux pouvant être atteints avec une couche de PEDOT:PSS comme HTL tant d'un point de vue de la reproductibilité que des performances.

**Tableau III-7 : Performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM composées d'une couche de 5 nm de ZnPC dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ comme HTL. Performances moyennes sur 4 cellules et résultats de la meilleure cellule entre parenthèses.**

ETL	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
5 nm ZnPC	0,172 (0,166)	3,95 (3,79)	0,284 (0,296)	0,19 (0,20)	141 (101)	313 (348)
5 nm ZnPC:F <sub>4</sub> -TCNQ (10%)	0,133 (0,136)	1,24 (1,19)	0,281 (0,294)	0,05 (0,05)	444 (399)	704 (788)
5 nm ZnPC:F <sub>4</sub> -TCNQ (20%)	0,337 (0,340)	6,51 (6,62)	0,336 (0,340)	0,74 (0,77)	184 (173)	653 (662)
<b>5 nm ZnPC:F<sub>4</sub>-TCNQ (26%)</b>	<b>0,366 (0,392)</b>	<b>6,86 (6,94)</b>	<b>0,400 (0,415)</b>	<b>1,01 (1,13)</b>	<b>216 (127)</b>	<b>1020 (1281)</b>

### *1.3.a.iii. Bilan*

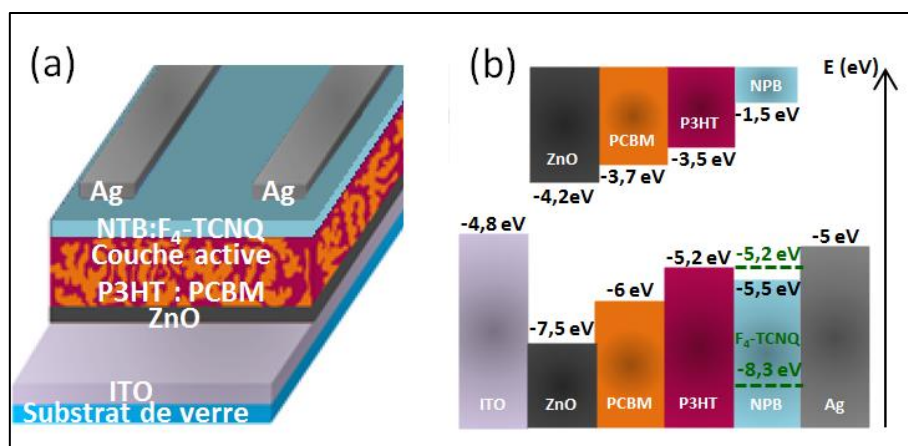
La couche de ZnPC:F<sub>4</sub>-TCNQ représente un cas modèle lorsqu'il s'agit d'étudier le dopage et les phénomènes de transport dans une couche simple comme nous l'avons vu dans le chapitre II. Cependant cette couche polycristalline à la morphologie instable est difficilement intégrable dans une cellule OPV à base de P3HT:PCBM. Nous avons donc envisagé d'utiliser une matrice de type p amorphe, le NPB, qui présente de surcroît une affinité électronique plus faible pour bloquer plus efficacement les électrons.

### **I.3.b. NPB dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ**

#### *1.3.b.i. Présentation*

Le NPB (ou α-NPD) est un transporteur de trous amorphe très utilisé dans la fabrication d'OLED. Son potentiel d'ionisation de 5,52 eV [29] lui permet aussi d'être dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ, ce qui a été réalisé dans plusieurs études. Gao et Kahn ont notamment montré

une augmentation de 4 ordres de grandeur du courant en fonction de la tension, montrant ainsi que l'effet tunnel à travers la zone de déplétion joue un rôle crucial dans l'injection de trous. Des couches de NPB:F<sub>4</sub>-TCNQ ont également été fabriquées dans notre étude mais n'étaient pas assez conductrices pour être mesurées avec notre équipement ( $<10^{-6}$  S/cm) c'est pourquoi ces résultats ne figurent pas dans le chapitre II. En revanche, ces couches dopées ont tout de même été utilisées dans des cellules OPV inversées en tant que couches de transport de trous (Figure III-10) en suivant la procédure classique décrite dans le II-A.



**Figure III-10 : Architecture (a) et diagramme d'énergie (b) d'une cellule à base de P3HT:PCBM composée d'une couche de NPB dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ comme couche de transport de trous.**

### *1.3.b.ii. Optimisation de la couche de transport de trous à base de NPB:F<sub>4</sub>-TCNQ*

Le Tableau III-8 résume les résultats obtenus pour une HTL de NPB:F<sub>4</sub>-TCNQ de 10 nm. Tout d'abord une couche de NPB non dopé permet au même titre que le ZnPc d'observer un effet de diode avec des résultats similaires. Un dopage modéré du NPB augmente considérablement le Voc, le Jsc et le FF grâce une amélioration de l'injection des trous dans l'anode et une diminution des pertes ohmiques. Un rendement maximal de 1,34% a pu être obtenu avec un ratio molaire de 6%, ce qui est légèrement meilleur que ce qui a pu être observé avec une couche ZnPc:F<sub>4</sub>-TCNQ, cependant ces performances sont insuffisantes en regard de celles du PEDOT:PSS.

**Tableau III-8 : Performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM composées d'une couche de 10 nm de NPB dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ comme HTL. Performances moyennes sur 4 cellules et résultats de la meilleure cellule entre parenthèses.**

ETL	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
10 nm NPB	0,146 (0,202)	3,32 (3,32)	0,239 (0,201)	0,11 (0,13)	272 (504)	227 (268)
10 nm NPB:F <sub>4</sub> -TCNQ (3%)	0,372 (0,379)	7,78 (7,86)	0,325 (0,360)	0,93 (1,08)	263 (165)	638 (779)
<b>10 nm NPB:F<sub>4</sub>-TCNQ (6%)</b>	<b>0,317 (0,428)</b>	<b>8,05 (7,98)</b>	<b>0,339 (0,392)</b>	<b>0,89 (1,34)</b>	<b>143 (178)</b>	<b>628 (1428)</b>
10 nm NPB:F <sub>4</sub> -TCNQ (15%)	0,184 (0,210)	4,44 (4,63)	0,270 (0,274)	0,22 (0,266)	216 (242)	305 (365)

### *I.3.b.iii. Bilan*

Le NPB amorphe peut être dopé efficacement par le F<sub>4</sub>-TCNQ ce qui induit un gain en stabilité par rapport aux matériaux polycristallins. Toutefois, son utilisation en tant qu'HTL dans une cellule OPV à base de P3HT:PCBM n'est pas optimale. Nous avons donc pensé que la faible conductivité de ces couches pouvait être responsable de pertes ohmiques, c'est pourquoi, nous avons opté pour un matériau amorphe plus conducteur, le MeO-TPD.

### **I.3.c. MeO-TPD dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ**

#### *I.3.c.i. Présentation*

Nous avons vu dans le chapitre II, l'efficacité du dopage de type p du MeO-TPD par F<sub>4</sub>-TCNQ où une conductivité maximale de  $9,1 \cdot 10^{-4}$  S/cm a pu être mesurée. D'ailleurs, la couche de MeO-TPD dopée a été également beaucoup utilisée comme HTL dans des cellules OPV à base de petites molécules pour améliorer l'injection et le transport des trous [43,87,95,155–158,160,163]. Nous proposons donc dans cette partie de présenter l'influence d'une telle HTL dans la structure OPV de la Figure III-11 fabriquée en suivant la procédure du paragraphe I.1.a.



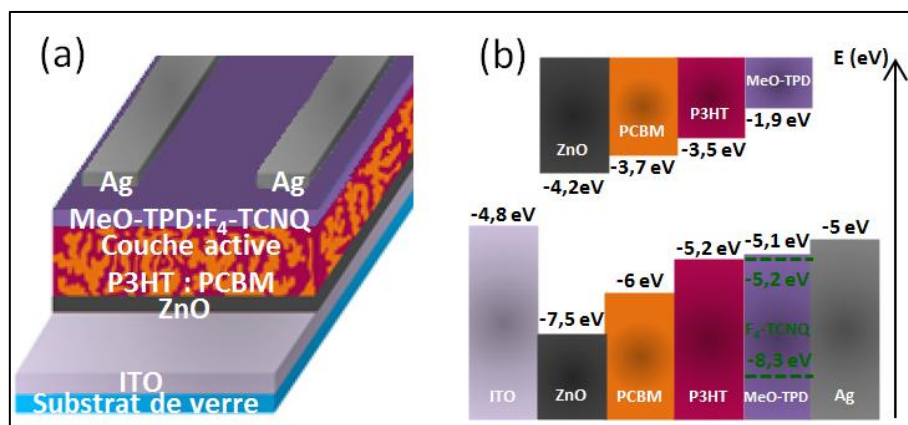


Figure III-11 : Architecture (a) et diagramme d'énergie (b) d'une cellule à base de P3HT:PCBM composée d'une couche de MeO-TPD dopée par F<sub>4</sub>-TCNQ comme couche de transport de trous.

I.3.c.ii. Optimisation de la couche de transport de trous à base de MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ

Le Tableau III-9 synthétise les performances des cellules OPV incluant une HTL de 10 nm de MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ.

**Tableau III-9 : Performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM composées d'une couche de 10 nm de MeO-TPD dopé par F<sub>4</sub>-TCNQ comme HTL. Performances moyennes sur 4 cellules et résultats de la meilleure cellule entre parenthèses.**

ETL	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
10 nm MeO-TPD	0,370 (0,374)	3,76 (3,94)	0,364 (0,369)	0,51 (0,37)	263 (249)	1017 (1000)
10 nm MeO-TPD:F <sub>4</sub> -TCNQ (5%)	0,345 (0,361)	4,71 (4,91)	0,387 (0,374)	0,63 (0,66)	182 (186)	870 (831)
<b>10 nm MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ (10%)</b>	<b>0,386 (0,393)</b>	<b>7,62 (7,77)</b>	<b>0,403 (0,413)</b>	<b>1,19 (1,26)</b>	<b>130 (125)</b>	<b>810 (912)</b>
10 nm MeO-TPD:F <sub>4</sub> -TCNQ (15%)	0,408 (0,395)	5,18 (5,25)	0,373 (0,416)	0,76 (0,863)	308 (381)	999 (1303)
10 nm MeO-TPD:F <sub>4</sub> -TCNQ (20%)	0,473 (0,481)	4,34 (5,09)	0,417 (0,441)	0,87 (1,08)	201 (137)	1692 (1560)

Cette fois-ci, le rendement obtenu pour le dispositif non dopé, est nettement meilleur que ce qui avait été obtenu pour le NPB et le ZnPc car il permet à la fois un blocage efficace des électrons grâce à une affinité électronique faible, une mobilité des trous correcte et un caractère amorphe plus stable. En dopant le MeO-TPD avec un ratio molaire de 10%, un



rendement maximal de 1,26% a été obtenu grâce à une amélioration du transport de trous. Cependant ces performances sont encore insuffisantes.

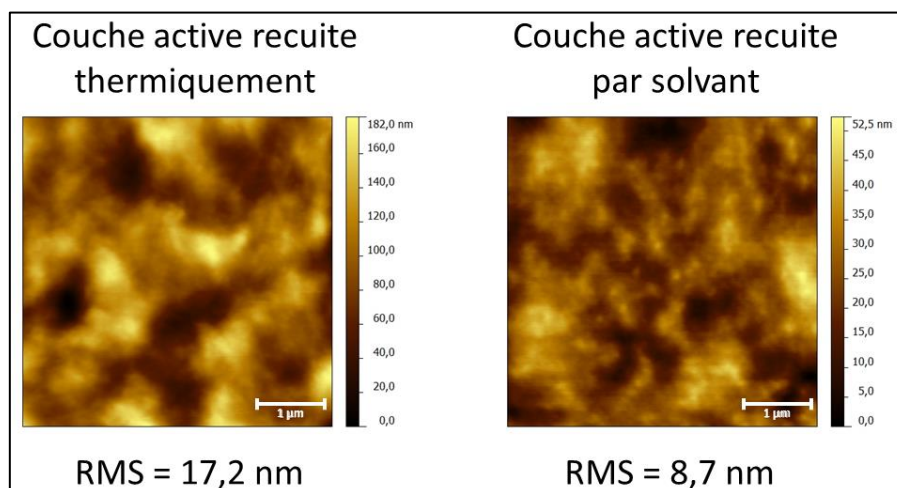
Le MeO-TDP présente une transition vitreuse à 67°C. Or, la procédure de fabrication classique des cellules OPV à base de P3HT:PCBM nécessite un recuit final à 110°C pendant 30 minutes. Cette étape de recuit est primordiale. Elle permet la structuration de la couche active afin d'optimiser le transfert de charges du donneur vers l'accepteur et leur transport jusqu'aux contacts. De nombreuses études ont été menées pour supprimer cette étape de recuit thermique. Il a été démontré qu'un séchage lent de la couche de P3HT:PCBM dans une atmosphère saturée en solvant ('solvent annealing') était une technique prometteuse permettant la fabrication de cellules OPV à basse température. Nous avons alors modifié légèrement la procédure de fabrication de nos cellules pour éviter le recuit thermique. La couche active a été déposée par spin coating à 1200 rpm pendant 40 s au lieu de 50 s afin d'obtenir une couche lisse mais encore riche en solvant. Juste après, les cellules sont enfermées dans une boîte de Petri individuelle pendant 1h pour sécher lentement. La couche de transport de trous de PEDOT:PSS ou MeO-TPD et l'anode d'argent sont déposées comme habituellement. Le Tableau III-10 présente les performances des cellules fabriquées avec une HTL à base de MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ(10%) recuites thermiquement ou par solvant.

**Tableau III-10 : Performances de cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM recuites thermiquement ou par solvant. Performances moyennes sur 4 cellules et résultats de la meilleure cellule entre parenthèses.**

ETL	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
<b>10 nm MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ (10%) recuit à 110°C</b>	<b>0,386 (0,393)</b>	<b>7,62 (7,77)</b>	<b>0,403 (0,413)</b>	<b>1,19 (1,26)</b>	<b>130 (125)</b>	<b>810 (912)</b>
10 nm MeO-TPD:F <sub>4</sub> -TCNQ (10%) recuit par solvant	0,335 (0,357)	5,65 (5,87)	0,405 (0,408)	0,770 (0,854)	162 (166)	1047 (1143)
20 nm PEDOT:PSS recuit à 110°C	0,550 (0,552)	12,14 (12,52)	0,600 (0,600)	4,00 (4,14)	48 (48)	2694 (2679)
20 nm PEDOT:PSS recuit par solvant	0,546 (0,542)	11,17 (11,80)	0,595 (0,583)	3,62 (3,74)	51 (48)	3050 (2092)

On remarque que le recuit par solvant n'a pas permis d'améliorer les performances des cellules incluant une couche de MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ. Cependant, la référence incluant une couche de PEDOT:PSS indique également une diminution des performances suite à la

suppression de l'étape de recuit thermique principalement lié à une diminution du  $J_{sc}$  provoquée par une organisation structurale moins favorable à la séparation et la diffusion de charges. On peut toutefois noter que le recuit par solvant permet d'obtenir une couche plus homogène et moins rugueuse (Figure III-12) limitant ainsi les courants de fuite et augmentant légèrement la résistance parallèle.



**Figure III-12 : Images AFM d'une couche de P3HT:PCBM recuite thermiquement et par solvant.**

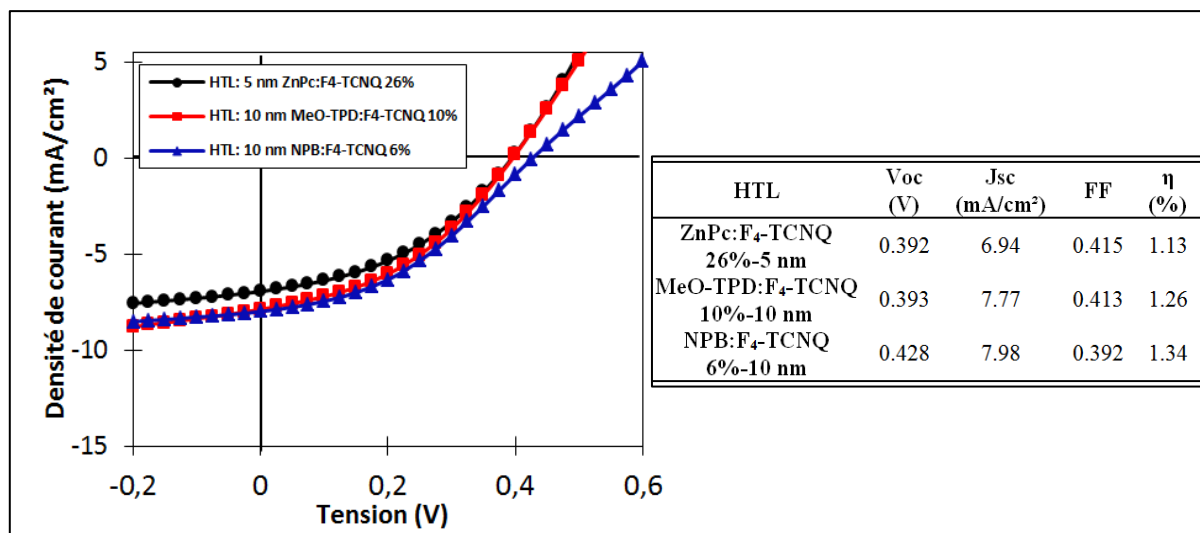
### *I.3.c.iii. Bilan*

La couche de MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ n'est pas suffisamment efficace pour remplacer la couche de PEDOT-PSS. Bien qu'une amélioration du transport de trous puisse être observée grâce à l'ajout de cette couche entre la couche active et l'anode, les faibles performances photovoltaïques observées suggèrent tout de même la présence de barrières, de pertes ohmiques et de recombinaisons.

### **I.3.d. Comparaison des couches de transport de trous de ZnPc, NPB et MeO-TPD dopés**

F<sub>4</sub>-TCNQ est un excellent dopant de type p, cependant son faible coefficient d'adsorption et sa diffusivité rapide entraînent souvent une dégradation prématurée des dispositifs. Ceci favorise notamment la diffusion de l'électrode d'argent entraînant l'apparition de forts courants de fuite, se traduisant par une faible résistance parallèle et un  $V_{oc}$  bien inférieur aux valeurs espérées. Dans cette étude trois couches de transport de trous polycristallines ou amorphes ont été étudiées. Il semblerait que la couche de NPB:F<sub>4</sub>-TCNQ, qui n'a pas pu être analysée électriquement à cause de sa faible conductivité électrique, soit

légèrement plus efficace dans une structure OPV grâce à une meilleure stabilité et une affinité électronique très faible. La Figure III-13 reprend les courbes  $J(V)$  des cellules optimales pour les trois matrices.



**Figure III-13 : Courbes  $J(V)$  et performances des meilleures cellules solaires obtenues à base de P3HT:PCBM avec une HTL à base de ZnPc:F<sub>4</sub>-TCNQ (ronds noirs), NPB:F<sub>4</sub>-TCNQ (triangles bleus) et MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ (carrés rouges).**

#### I.4. Conclusion

Après avoir étudié le dopage de semi-conducteurs organiques par co-sublimation sous vide, le second objectif de cette thèse était d'observer l'influence de ce type de couches dans des cellules photovoltaïques organiques en tant que couches de transport.

L'emploi de semi-conducteurs dopés de type p par F<sub>4</sub>-TCNQ dans des cellules photovoltaïques à base de P3HT:PCBM n'a pas permis d'atteindre des rendements à l'état de l'art. Ceci peut être attribué à des dégradations engendrées par F<sub>4</sub>-TCNQ ayant déjà été observées dans la littérature. Cependant, certaines séries ont tout de même permis d'étudier l'influence du taux de dopage sur les différents paramètres caractéristiques des cellules photovoltaïques. Des dopants de type p tels que MoO<sub>3</sub> [49,57–59] ou le WO<sub>3</sub> [52], ayant déjà fait leurs preuves dans des cellules OPV en étant utilisés seuls, pourraient être une alternative intéressante.

Pour le dopage de type n, nous avons d'ailleurs opté pour le carbonate de césium Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui n'avait pas d'effet destructeur sur une cellule à base de P3HT:PCBM puisqu'il avait déjà été utilisé efficacement dans plusieurs études. En l'utilisant comme dopant de

couche de transport d'électrons, des cellules OPV inversées à base de P3HT:PCBM encore plus efficaces ont été obtenues. Une étude assez approfondie sur l'influence de l'épaisseur et du taux de dopage a alors pu être réalisée pour deux types de matrice, le C60 et le NTCDA. Dans les deux cas, des rendements à l'état de l'art ont permis de mettre en évidence l'amélioration du contact organique/cathode. Nous avons alors pu tenter d'apporter des explications liées aux variations des paramètres photovoltaïques ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF,  $R_s$  et  $R_{sh}$ ) en fonction de la nature de l'ETL (conductivité électrique, niveaux énergétiques) pour des dispositifs optimisés exhibant des rendements proches.

En conclusion, nous avons démontré que le contrôle du dopage de semi-conducteurs organiques permet d'améliorer les performances de dispositifs électroniques organiques tels que les cellules OPV. Nous allons maintenant montrer l'utilité de cette technique pour optimiser le pouvoir thermoélectrique de matériaux organiques ayant récemment suscité l'intérêt de la communauté scientifique.

## **II. Dopage de matériaux organiques pour la thermoélectricité**

L'effet thermoélectrique permet la génération d'électricité à partir d'un gradient de température. Ceci ouvre la voie à la fabrication de capteurs autonomes, de générateurs d'électricité utilisant de la chaleur perdue ou encore à la création de panneaux thermoélectriques [280] en utilisant l'énergie solaire en complément des panneaux photovoltaïques classiques. Ces dernières années, plusieurs approches concernant les matériaux et le design de composants bas coût ont été développées [281]. Bien que les plus grands rendements aient été rapportés pour des éléments thermoélectriques à base de semi-conducteurs inorganiques, des polymères dopés ont récemment attiré l'attention car malgré leur efficacité moindre, ils offrent le potentiel d'une forte réduction des coûts [12,188]. De plus, ces composés organiques permettent la fabrication de dispositifs thermoélectriques sur des substrats souples plus faciles à manipuler qui pourraient, par exemple, être installés sur de grandes surfaces courbées comme dans des tours de refroidissement, autour de moteurs ou dans des habitations.

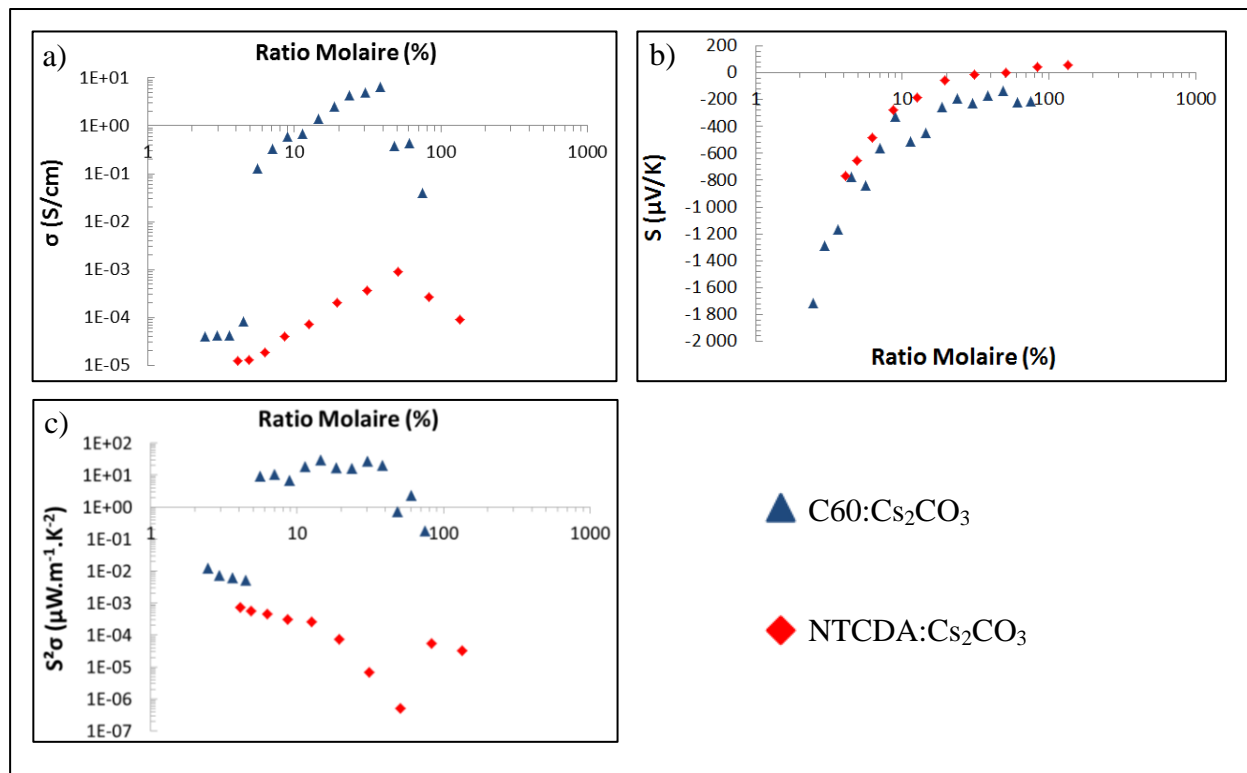
Dans ce travail, un autre type de semi-conducteurs organiques est étudié : les petites molécules qui, jusqu'à présent, n'ont guère été examinées pour leurs propriétés

thermoélectriques, mais semblent représenter une classe de matériaux prometteuse [282] grâce à leur faible conductivité thermique [283] et leur conductivité électrique modulable par le dopage. Dans cette partie, nous allons nous intéresser spécifiquement au pouvoir thermoélectrique des matériaux développés dans le chapitre II en vue de fabriquer le prototype d'un dispositif thermoélectrique organique et planaire.

## II.1. Facteur de puissance des couches dopées par co-sublimation

### II.1.a. Matériaux de type n dopés par $\text{Cs}_2\text{CO}_3$

Dans le chapitre II, le dopage du C60 et du NTCDA par le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  a été étudié. De manière générale, il a été observé que la conductivité augmentait avec le ratio molaire jusqu'à une certaine concentration critique alors que la valeur absolue du coefficient Seebeck diminuait. Il existe donc un dopage optimal qui maximise le facteur de puissance  $S^2\sigma$  (numérateur du facteur de mérite  $ZT$  de l'équation (I.30)).



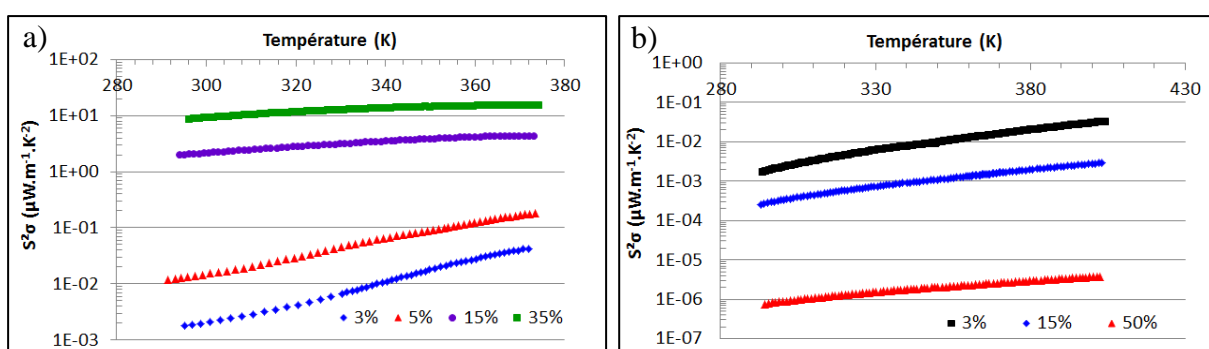
**Figure III-14 : Conductivité électrique (a), coefficient Seebeck (b) et facteur de puissance (c) de différents semi-conducteurs organiques de type n dopés par  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .**

La Figure III-14 montre l'évolution de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck et du facteur de puissance à température ambiante pour les deux matériaux de type n étudiés. Le coefficient Seebeck et surtout la conductivité électrique sont tous les deux

meilleurs dans le cas du C60 que dans celui du NTCDA grâce à l'excellente mobilité des électrons dans le C60. Ce dernier a fourni un facteur de puissance de  $28,8 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$  à l'état de l'art pour les matériaux organiques contre seulement  $10^{-3} \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$  dans le cas du NTCDA.

Malheureusement, la conductivité thermique  $\kappa$  de telles couches minces est difficile à mesurer et n'est donc pas connue dans la plupart des cas. Nous pouvons tout de même estimer le facteur de mérite du C60 dopé n en considérant  $\kappa$  de l'ordre de  $10^{-1} \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [283] et obtenir un ZT proche de 0,1 à 300K.

Nous avons vu dans le chapitre II que la conductivité électrique augmentait en fonction de la température et que le coefficient Seebeck restait sensiblement constant. Ceci signifie donc que le facteur de puissance augmente également. Ce dernier a alors été tracé en fonction de la température sur la Figure III-15 pour le NTCDA et le C60 dopés. On remarque que pour les échantillons les plus faiblement dopés, le facteur de puissance augmente de plus d'un ordre de grandeur lorsque la température de l'échantillon passe de la température ambiante à  $100^\circ\text{C}$ . Pour les échantillons les plus dopés, le facteur de puissance augmente de manière moins prononcée (facteur 2 entre  $20^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  pour le C60 :  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  dopé à 15 et 35%), tout simplement car la conductivité électrique augmente moins rapidement comme nous l'avons discuté dans le chapitre II (modèle du matériau hétérogène).

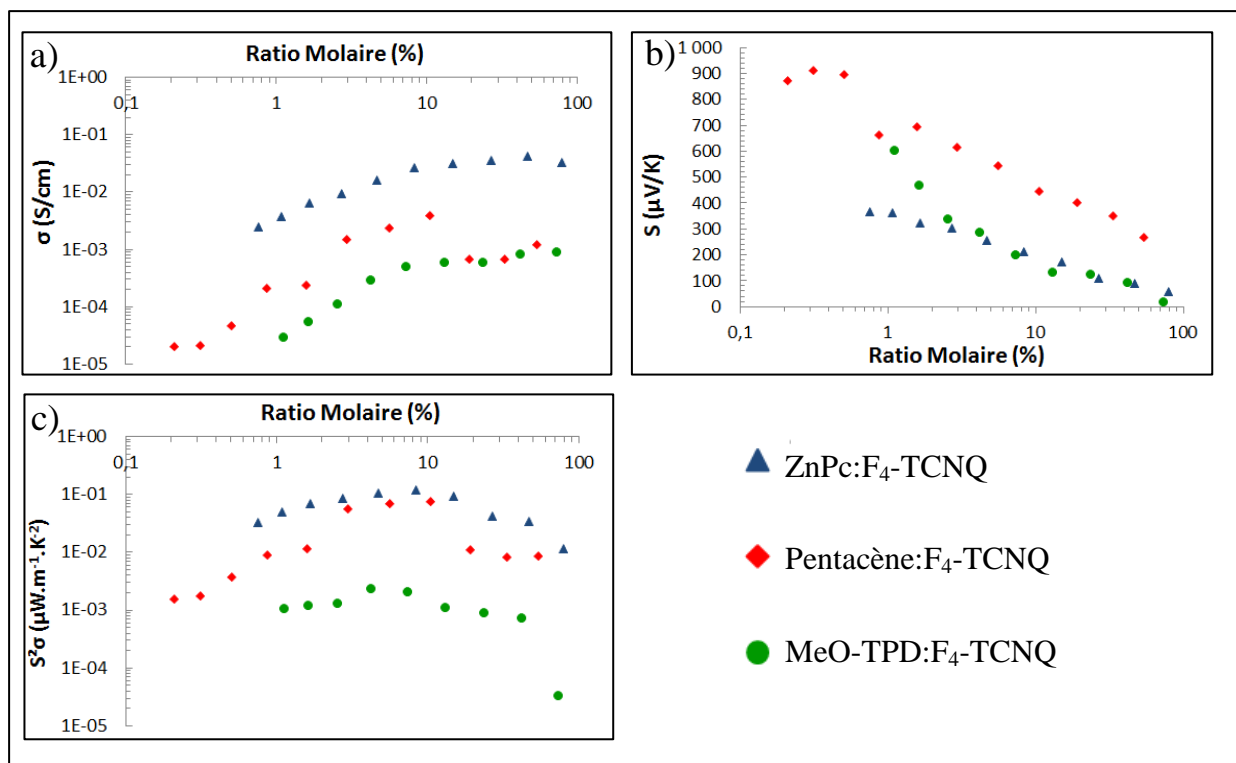


**Figure III-15 : Dépendance en température du facteur de puissance de couches de C60 (a) et de NTCDA (b) dopées par le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .**

### II.1.b. Matériaux de type p dopés par $\text{F}_4\text{-TCNQ}$

De la même manière, les performances thermoélectriques des semi-conducteurs de type p dopés par  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$  étudiés dans le chapitre II sont présentées dans cette partie. Il est intéressant de remarquer sur la Figure III-16 que le ZnPc et le pentacène dopés présentent des

facteurs de puissance optimaux autour de  $10^{-1} \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ . Pourtant le pentacène dopé a une conductivité inférieure au ZnPc de plus d'un ordre de grandeur mais son coefficient Seebeck est supérieur d'au moins un facteur 3 (pour RM=10%).

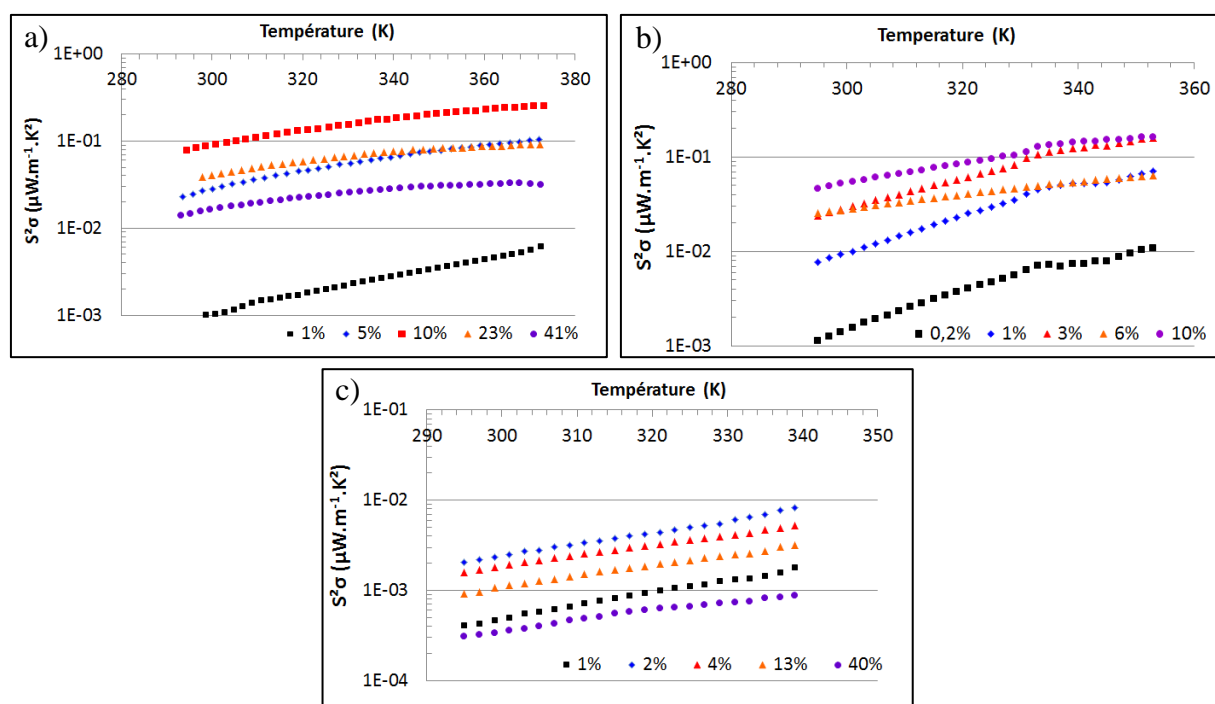


**Figure III-16 : Conductivité électrique (a), coefficient Seebeck, (b) et facteur de puissance (c) à température ambiante de différents semi-conducteurs organiques de type p dopés par F<sub>4</sub>-TCNQ.**

Là encore, l'augmentation du facteur de puissance en fonction de la température a pu être observé pour les trois matériaux de type p étudiés (Figure III-17). Un facteur de puissance maximal de  $2,5.10^{-1} \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$  a été obtenu pour la couche de ZnP:F<sub>4</sub>-TCNQ (dopé à 10%) à 100°C. Or, les deux types de couches utilisées dans un dispositif thermoélectrique (type p et n) doivent, de préférence, présenter des paramètres thermoélectriques proches. Aucun matériau de type p étudié ici n'est donc prometteur pour être combiné au C60. Nous nous sommes donc orientés vers le matériau organique le plus efficace à l'heure actuelle, le PEDOT:PSS [12,188], pour la fabrication d'un prototype d'un dispositif thermoélectrique à architecture planaire constitué de jonctions p/n (4 branches). Cette dernière étude devrait permettre de valider tout un ensemble de métrologies associées et de prouver la faisabilité d'une conversion thermoélectrique à partir d'un gradient de température. Pour ce faire, nous utiliserons donc une couche de PEDOT:PSS (Clevios F010) présentant une conductivité électrique d'environ 130 S/cm et un coefficient de Seebeck de 15  $\mu\text{V/K}$ , soit un facteur de



puissance de quelques  $\mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$  (au moins 10 fois plus élevé que celui des matériaux dopés par F<sub>4</sub>-TCNQ).



**Figure III-17 : Dépendance en température du facteur de puissance de couches de a) ZnPc, b) Pentacène, et c) MeO-TPD dopées par le F<sub>4</sub>-TCNQ.**

## II.2. Conception d'un dispositif thermoélectrique planaire organique

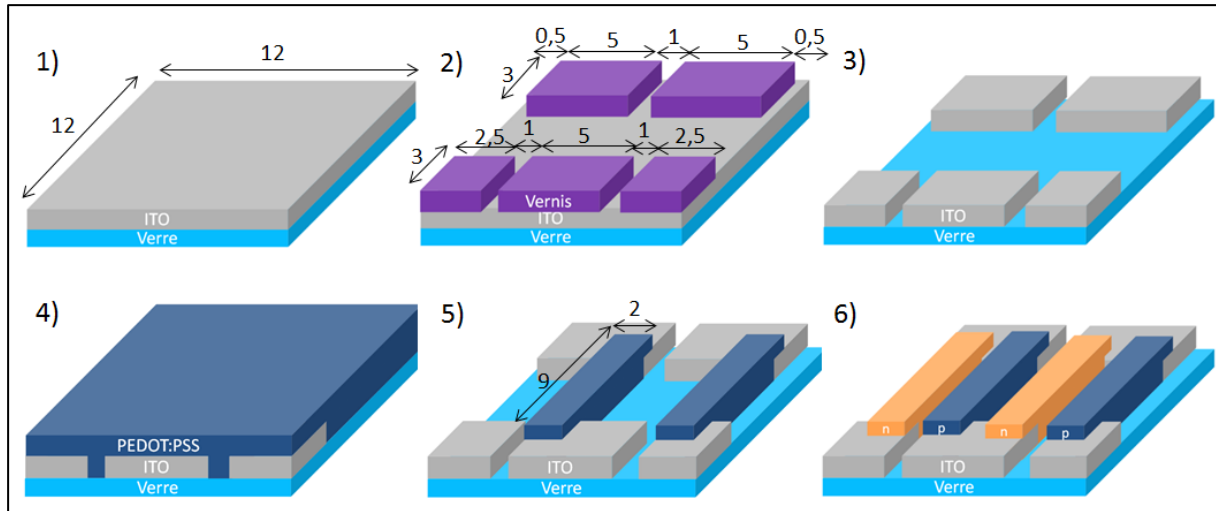
### II.2.a. Protocole de fabrication du dispositif thermoélectrique

Les étapes de fabrication du prototype proposé dans ce travail sont synthétisées sur la Figure III-18. Comme pour la fabrication des cellules OPV, un substrat d'ITO est gravé en protégeant les surfaces d'ITO à conserver avec du vernis avant d'être plongé dans une solution d'HCl à 90°C pendant 4 minutes. On obtient alors 5 surfaces d'ITO isolées entre elles permettant de relier les branches p et n alternées.

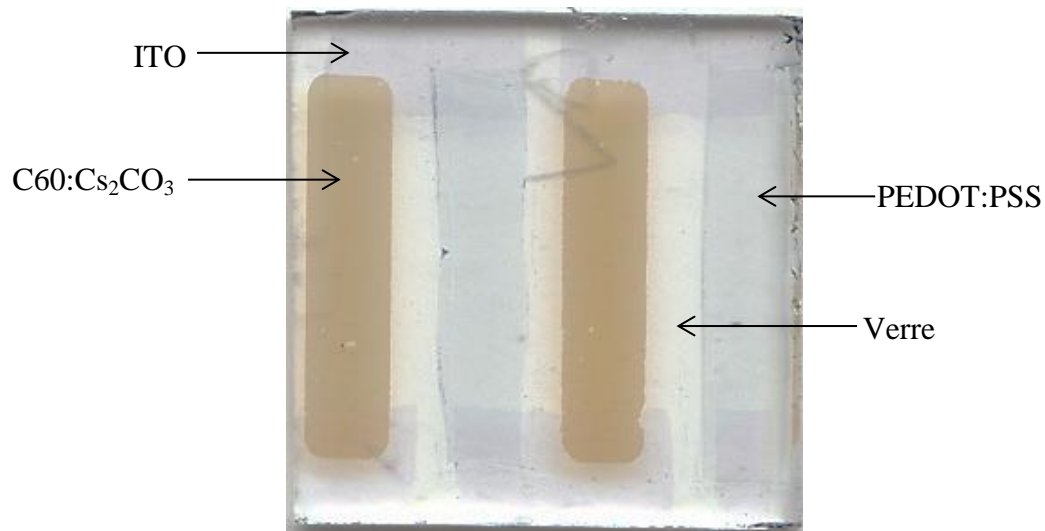
Une couche de PEDOT:PSS de 150 nm d'épaisseur est ensuite déposée par spin coating à 1500 rpm pendant 120 s. Les surfaces excédentaires sont alors retirées à l'aide d'un scalpel et nettoyées à l'aide d'un coton-tige imbibé d'acétone pour ne laisser que 2 branches de 2x9mm<sup>2</sup> comme indiqué sur la Figure III-18-5. La couche de PEDOT:PSS est ensuite recuite à 110°C pendant 30 min.



Une couche de  $C60:Cs_2CO_3$  est ensuite déposée par co-sublimation sous vide pour former deux branches de type n de  $9 \times 2 \text{ mm}^2$  à l'aide d'un masque (Figure III-18-6). La Figure III-19 montre une photographie d'un dispositif complet.



**Figure III-18 : Etapes de fabrication du dispositif thermoélectrique planaire.**

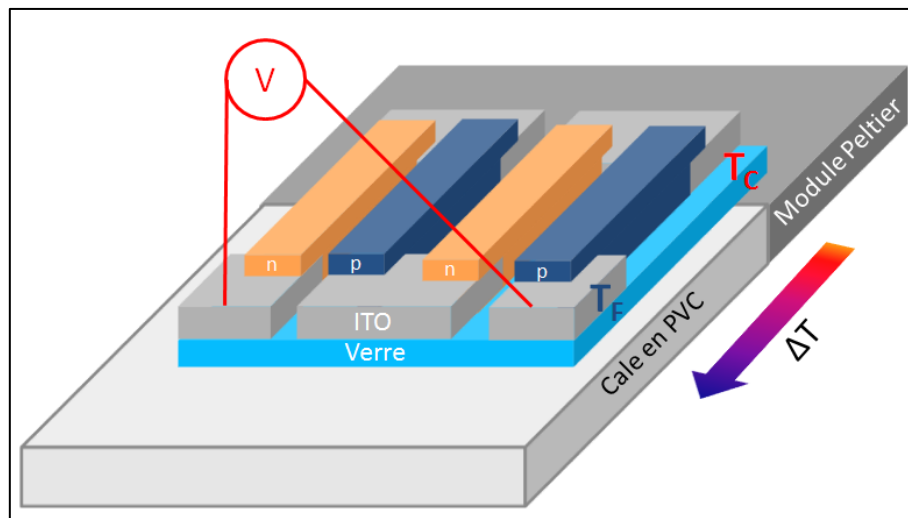


**Figure III-19 : Photographie d'un dispositif thermoélectrique planaire réalisé.**

## II.2.b. Caractérisation du dispositif thermoélectrique

La caractérisation d'un dispositif thermoélectrique nécessite la mesure d'une différence de potentiel et d'une différence de température. Un gradient de température est créé en plaçant une extrémité du dispositif sur un module Peltier tandis que le reste du dispositif repose sur un support thermiquement isolant afin de limiter le flux de chaleur par le dessous (Figure III-20). La mesure de la tension aux bornes du dispositif complet (4 branches) ou aux

bornes de chaque couple p/n s'effectue à l'aide d'un électromètre (Keithley 617 programmable electrometer) et de pointes placées sur les contacts d'ITO.

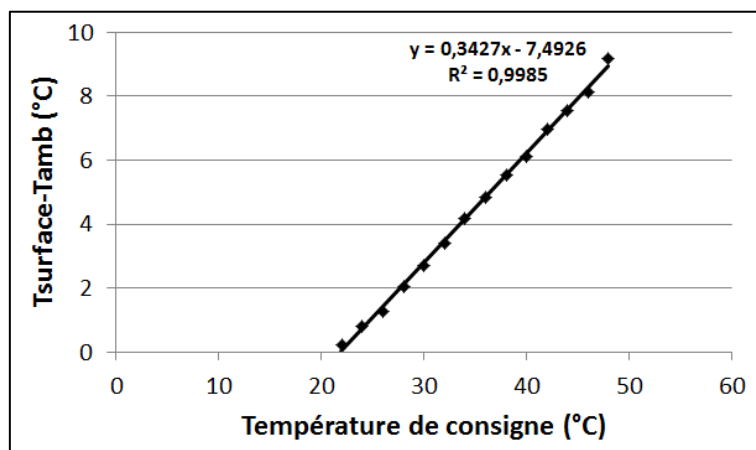


**Figure III-20 : Schéma de caractérisation du prototype thermoélectrique.**

La mesure de la différence de température entre les extrémités chaude et froide est plus délicate. Nous avons tout d'abord tenté de placer deux thermocouples cuivre-constantan préalablement isolés électriquement et collés à l'aide d'une résine époxy thermoconductrice (Epotecny E708) aux deux extrémités du dispositif. Cette résine, et donc le dispositif, étaient séchés sous étuve à 60°C pendant 2 heures afin d'accélérer la polymérisation qui prendrait 12 heures à température ambiante. Il suffisait ensuite de lire les 2 températures mesurées. Cette technique était très difficile à mettre en œuvre du fait d'un temps de prise important de la résine et de sa faible viscosité. En effet, pendant le séchage, la résine s'écoulait sur les contacts d'ITO et sur la zone active du dispositif, dégradait les matériaux et altérait le gradient de température du fait de sa forte conductivité thermique (chemin de conduction thermique assurée par la résine au lieu des branches p et n).

Nous avons donc opté pour un étalonnage de la température de l'extrémité chaude en fonction de la température du module Peltier. Pour cela, un thermocouple a été collé à l'aide de la résine thermoconductrice sur l'extrémité d'un substrat de verre utilisé pour la fabrication du composant. L'ensemble Verre/Thermocouple a ensuite été positionné à l'extrémité d'un module Peltier pour être dans une configuration identique à celle de la caractérisation d'un dispositif thermoélectrique (Figure III-20). N'utilisant pas de référence dans la glace, le thermocouple indique la différence de température entre la température ambiante ( $T_{amb}$ ) et la température à la surface du verre ( $T_{surface}$ ). On peut alors tracer l'évolution de cette différence de température en fonction de la température à la surface du module Peltier (Figure

III-21). On remarque alors que la température à la surface du verre évolue linéairement en fonction de la température de consigne de 22 à 50°C, nous permettant ainsi d'évaluer la différence entre la température ambiante et la température de l'extrémité chaude ( $T_c$ ) du dispositif thermoélectrique. Au-delà de 50°C, cette loi linéaire n'est plus valable. Par précaution, nous ne dépasserons pas 46°C, soit  $T_c - T_{amb} = 8,3^\circ\text{C}$ .



**Figure III-21 : Différence entre la température ambiante et la température mesurée à la surface du verre en fonction de la température du module Peltier.**

En mesurant le coefficient Seebeck des matériaux n et p à l'aide de l'équipement décrit dans le paragraphe I.2.b du chapitre II, nous avons remarqué qu'en augmentant la température de la pointe chaude de  $9^\circ\text{C}$ , celle de la pointe froide ( $T_f$ ) éloignée de 4mm augmentait de moins de  $0,2^\circ\text{C}$  du fait de la faible conductivité thermique des matériaux utilisés. Pour notre dispositif, nous pouvons donc faire l'approximation que l'extrémité froide restera à la température ambiante sachant que la distance entre les 2 extrémités est de 6 mm et que le côté chaud sera augmenté de  $8,3^\circ\text{C}$  par rapport à la température ambiante. On considéra donc que  $\Delta T = T_c - T_f \approx T_c - T_{amb}$ .

### **II.2.c. Premiers résultats des dispositifs thermoélectriques organiques**

Deux dispositifs thermoélectriques ont été fabriqués et caractérisés en suivant la procédure du paragraphe précédent en utilisant 150 nm de PEDOT:PSS (Clevios F010) pour les branches de type p et 150 nm de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6% et 15%) pour les branches de type n. Dans tous les cas, 4 températures de consigne du module Peltier ont été utilisées : chauffage à  $30^\circ\text{C}$ ,  $38^\circ\text{C}$  et  $46^\circ\text{C}$  puis refroidissement naturel à  $28^\circ\text{C}$  pour vérifier la réversibilité de la mesure. Ces points correspondent respectivement à des  $\Delta T$  de  $2,8^\circ\text{C}$ ,  $5,5^\circ\text{C}$ ,  $8,3^\circ\text{C}$  et  $2,1^\circ\text{C}$ . La tension  $\Delta V$  mesurée en fonction de  $\Delta T$  a été reportée sur la Figure III-22 pour les deux

dispositifs, à la fois pour chaque couple p/n et pour le dispositif complet. Comme nous l'espérons,  $\Delta V$  augmente bien linéairement en fonction de  $\Delta T$  et la pente des droites indique le coefficient Seebeck de la partie caractérisée.

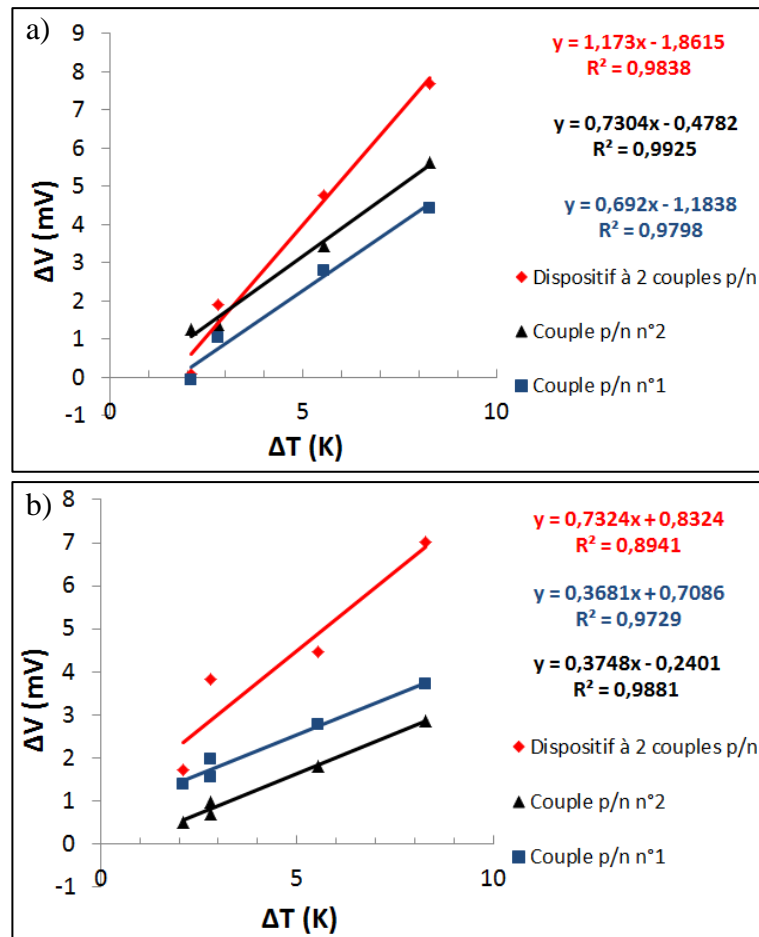


Figure III-22 : Tension de 2 prototypes thermoélectriques à base de PEDOT:PSS et de C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à différents taux de dopage : a) RM= 6% et b) RM =15%.

Tableau III-11 : Caractéristiques thermoélectriques des matériaux utilisés dans les dispositifs

Matériaux	$\sigma$ (S/cm)	S ( $\mu$ V/K)	$S^2\sigma$ ( $\mu$ W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-2</sup> )
C60:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (15%)	1,5	-330	15
C60:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (6%)	0,15	-620	6
PEDOT:PSS (F010)	130	+15	3

Le Tableau III-11 résume les propriétés thermoélectriques à température ambiante de chaque matériau utilisé dans le dispositif et mesurées par les techniques habituelles décrites dans le paragraphe I.2 du chapitre II. Dans un cas idéal, le coefficient Seebeck d'un couple devrait être la somme des coefficients Seebeck du matériau de type p et de celui de type n en valeur absolue. De plus, le coefficient Seebeck du composant devrait être égal à la somme des coefficients Seebeck de chaque couple. Cependant, compte tenu des résistances, des écarts de facteur de mérite entre les matériaux de type n et de type p, et des erreurs de mesure de  $\Delta T$  et  $\Delta V$ , nous pouvons considérer que ces prototypes sont fonctionnels et que les méthodes de fabrication et de caractérisation développées ici constituent un bon point de départ pour des études ultérieures.

### **II.3. Voies d'amélioration et perspectives**

#### **II.3.a. Optimisation du pouvoir thermoélectrique du PEDOT:PSS**

Nous avons déjà mentionné le fait qu'il était préférable de fabriquer des dispositifs thermoélectriques avec des matériaux de type n et p présentant des caractéristiques ( $\sigma$ ,  $S$ ,  $\kappa$ ) proches. Dans cette partie, nous avons cherché à optimiser le PEDOT:PSS afin d'obtenir un matériau de type p approchant les performances thermoélectriques du C60:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

##### *II.3.a.i. Tests de plusieurs formulations de PEDOT:PSS*

Pour commencer, nous avons testé plusieurs formulations de PEDOT:PSS dont nous disposons : une solution de PEDOT:PSS classique (PH500), une solution contenant des additifs pour permettre son dépôt sur une couche organique (F010), et enfin, une solution très conductrice contenant des nanotubes de carbone 'multi wall' formulée spécialement pour l'impression jet d'encre (Poly Ink HC). Toutes ces solutions ont été déposées par spin coating sur des substrats de verre préalablement traités à l'UV-ozone pendant 5 minutes. Une rotation avec une vitesse la plus lente possible pour obtenir un film épais et homogène a été utilisée pendant 120 s et avec une accélération de 500 rpm/s. Les couches ont ensuite été recuites à 110°C pendant 30 minutes avant de mesurer leurs caractéristiques synthétisées dans le Tableau III- 12.

**Tableau III- 12 : Caractéristiques thermoélectriques de différentes formulations de PEDOT:PSS**

<b>Solution</b>	<b>Vitesse de rotation (rpm)</b>	<b><math>R_{\square}</math> (<math>\Omega/\square</math>)</b>	<b><math>e</math> (nm)</b>	<b><math>\sigma</math> (S/cm)</b>	<b><math>S</math> (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>	<b><math>S^2\sigma</math> (<math>\mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}</math>)</b>
F010	1000	432	190	122	16	3,1
F010+5%DMSO	1000	567	185	95,3	17	2,8
PH500	2000	$2,7.10^6$	80	$4,6.10^{-2}$	21	$2,0.10^{-3}$
PH500+5%DMSO	2000	959	95	110	13	1,8
Poly Ink HC	1000	525	70	272	15	6,1
Poly Ink HC +5%DMSO	1000	548	70	260	15	5,9

Comme il l'a déjà été mentionné de nombreuses fois dans la littérature [284–286], l'ajout d'un composé organique comme le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'éthylène glycol (EG), le glycerol ou le sorbitol, peut augmenter la conductivité du PEDOT:PSS de plusieurs ordres de grandeur. Pour expliquer ce phénomène, il faut comprendre le rôle de chaque constituant d'une formulation de PEDOT:PSS.

Le PEDOT, intrinsèque est insoluble et instable sous sa forme neutre (il s'oxyde rapidement à l'air). En le dopant (type p), le PEDOT s'oxyde et sa conductivité augmente considérablement. La polymérisation du PEDOT peut alors être effectuée en immergeant de l'éthylènedioxythiophène (EDOT) dans une solution aqueuse de poly-électrolyte, communément le polystyrène sulfonate (PSS) soluble dans l'eau, en présence d'un agent oxydant. Il en résulte une dispersion colloïdale aqueuse de PEDOT:PSS stable où le PEDOT est sous sa forme oxydée. En d'autres termes, le PSS joue le rôle de dopant, mais surtout de dispersant, il est donc fortement en excès (ratio massique 1:2,5 pour le PEDOT:PSS PH500), ce qui limite la conductivité. La dispersion peut alors être facilement déposée sur un substrat (par spin coating par exemple) pour former un film où les chaînes de PEDOT et de PSS sont entrelacées aléatoirement.

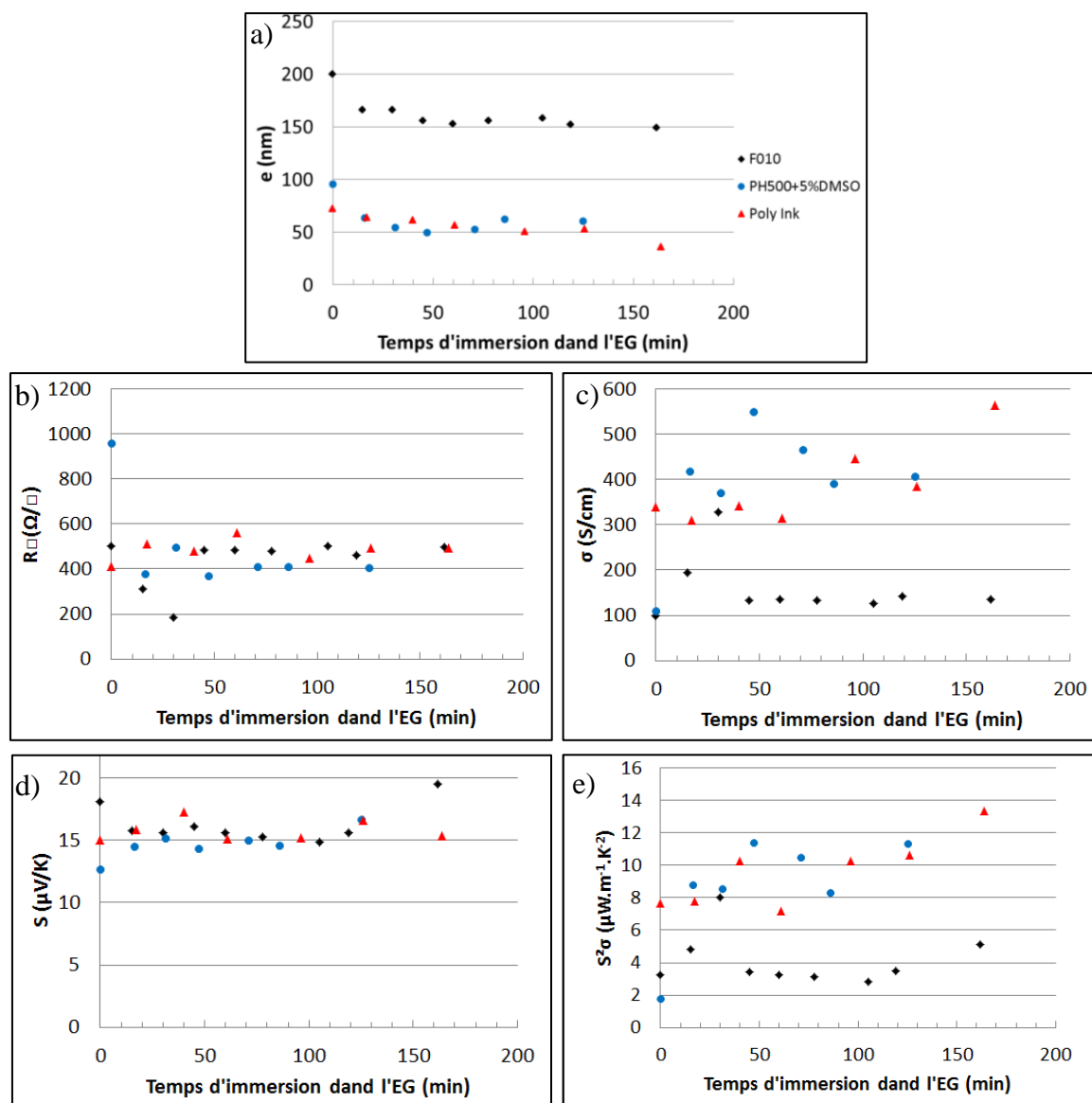
L'additif organique (EG, DMSO) a pour effet d'augmenter les interactions interchaines et le PEDOT passe d'une conformation aléatoire à une conformation linéaire (on passe d'un transport par VRH 3D à un transport par VRH quasi-1D [287]) et se sépare du PSS. On obtient alors un film composé de grains fortement conducteurs riches en PEDOT séparés par des joints riches en PSS plus isolants. La taille de ces grains et joints de grain augmente avec la quantité d'additif. Il existe donc une quantité d'additif optimale menant à une conductivité maximale [288].

Dans notre cas, la conductivité du PEDOT:PSS 'PH500' passe alors de  $4,6.10^{-2}$  S/cm à 110 S/cm grâce à l'addition de 5% en volume DMSO dans la solution commerciale. Cette amélioration n'a pas été observée pour les deux autres formulations qui contiennent déjà des additifs (dont nous ne connaissons pas la nature) d'après leur fiche technique et qui sont probablement déjà dosés pour fournir une conductivité optimale.

#### *II.3.a.ii. Post-traitement des films de PEDOT:PSS dans l'éthylène glycol*

En nous inspirant de la méthode de Kim et al [12], nous avons tenté de dédoper le PEDOT afin d'en augmenter son facteur de puissance. Ils ont, en effet, démontré qu'en plongeant les couches de PEDOT:PSS dans un bain d'éthylène glycol EG (hydrophile), une certaine quantité de PSS était éliminée du film, diminuant ainsi son épaisseur et son niveau de dopage.

Nous avons alors tenté l'expérience en déposant des films de PEDOT:PSS (F010, PH500+5%DMSO et Poly Ink) comme décrit dans le paragraphe précédent puis en les immergeant dans de l'éthylène glycol. La Figure III- 23 montre l'évolution des caractéristiques des films en fonction du temps d'immersion dans le bain d'éthylène glycol.



**Figure III- 23 : Mesure de l'influence du temps d'immersion des films de PEDOT:PSS dans de l'éthylène glycol. a) Epaisseur, b) Résistance surfacique, c) Conductivité, d) Coefficient Seebeck, e) Facteur de puissance.**

Tout d'abord, quelle que soit la dispersion de PEDOT:PSS utilisée, l'épaisseur diminue brutalement avec un temps d'immersion faible, ce qui montre qu'une partie du film a bien été solubilisée. Or, la résistance surfacique n'augmente pas, elle diminue même au début du traitement pour les solutions 'F010' et 'PH500+5%DMSO', ce qui suggère que la matière ayant été retirée majoritairement ne participe ni au transport des charges ni au dopage du PEDOT. Cette matière est donc probablement constituée en majorité du PSS en excès. Cette diminution d'épaisseur combinée à une diminution de la résistance carrée entraîne donc une augmentation de la conductivité électrique. Au-delà d'une heure d'immersion, l'épaisseur, la résistance surfacique et la conductivité semblent se stabiliser car la surface de la couche devient probablement pauvre en PSS soluble dans l'EG. Par contre, le coefficient de Seebeck



semble rester constant du début à la fin, ce qui confirme que le PSS ayant été solubilisé dans le bain ne participait pas au dopage et donc que la densité de trous n'a pas diminué comme nous l'espérions. Malgré tout, pour une immersion d'environ 50 minutes, la couche de PEDOT:PSS 'PH500+5%DMSO' atteint un facteur de puissance maximal approchant  $12 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ .

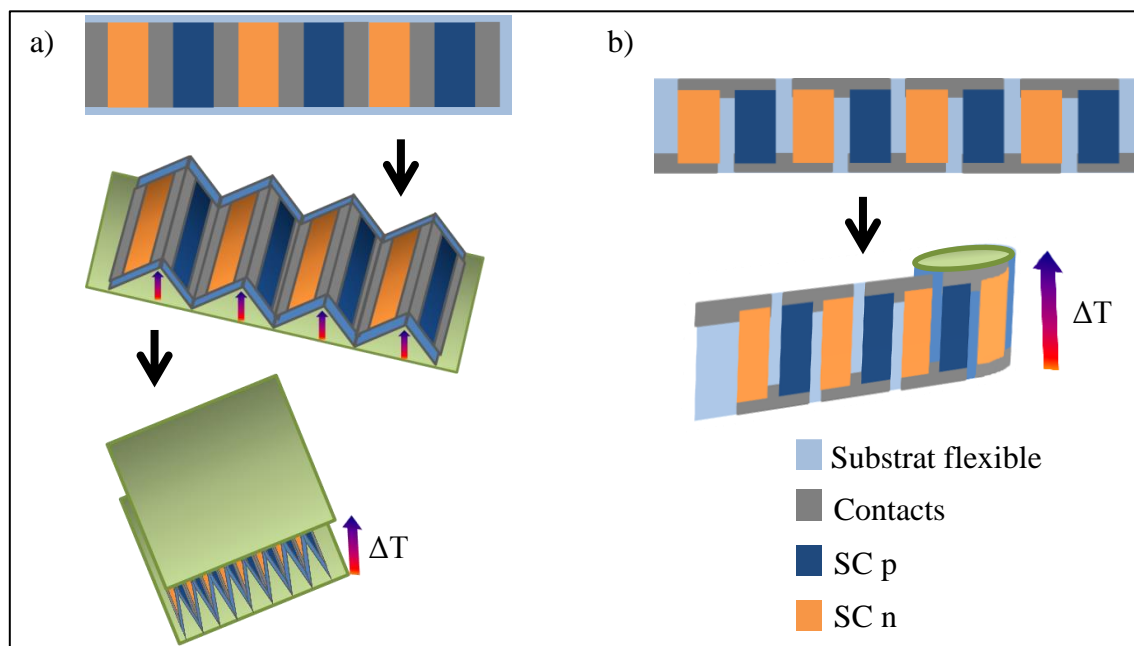
Le PEDOT:PSS+CNT de chez Poly Ink se comporte différemment. L'épaisseur diminue constamment sans atteindre de pallier alors que la résistance surfacique et le coefficient Seebeck restent faibles. Par conséquent, la conductivité et le facteur de puissance augmentent constamment jusqu'à 160 minutes (pour atteindre  $13 \mu\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$ ). Cependant, pour des temps d'immersion aussi importants, l'épaisseur de la couche devient très faible et parfois inhomogène. On peut penser que la conductivité du film augmente car la concentration en nanotubes de carbone, insolubles dans l'éthylène glycol, devient de plus en plus importante. Des images AFM pourraient être utiles pour étayer cette hypothèse.

Le but de cette étude était surtout d'améliorer le coefficient Seebeck en suivant la procédure décrite par Kim et al. [12] pour dédoper le PEDOT. Or, il semblerait que seul le PSS en excès, ne participant pas au dopage du PEDOT, ait été solubilisé dans l'éthylène glycol pour les trois formulations étudiées. Il est cependant important de préciser que la dispersion de PEDOT:PSS utilisée dans les travaux de Kim est le Clevios PH1000 dont la composition est proche du Clevios PH500 (ratio 1:2,5 en masse, concentration en solide 1:1,3% d'après leur fiche technique). Seules la viscosité et la conductivité spécifique sont augmentées pour le PH1000, ce qui est certainement associé à une augmentation de masse molaire des chaînes de polymères ou des particules colloïdales. Ceci pourrait être un paramètre crucial. Il serait donc intéressant de tester également la solution PH1000.

### **II.3.b. Design de dispositifs imprimés**

En poursuivant l'optimisation des matériaux thermoélectriques organiques et hybrides, des dispositifs bas coût, non toxiques et flexibles pourraient être fabriqués. Pour espérer fournir une puissance utilisable, les épaisseurs et le nombre de couple p/n utilisés devront être augmentés considérablement. Le dopage par co-sublimation sera alors une technique limitée. L'impression (jet d'encre ou sérigraphie) de matériaux solubles deviendra alors la méthode de premier choix. Pour le matériau de type p, le PEDOT:PSS semble être, à l'heure actuelle, le matériau le plus performant. Concernant le matériau de type n, l'intercalation de polymère

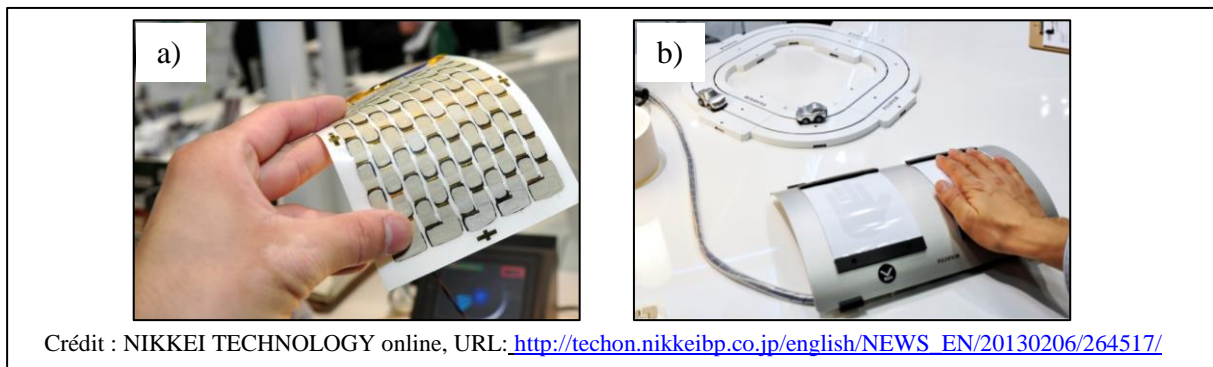
dans des feuillets d'un oxyde métallique (évoquée dans l'état de l'art du paragraphe III.3.a du chapitre I) semble être une approche, par voie liquide, prometteuse. Si des propriétés thermoélectriques satisfaisantes sont obtenues, des dispositifs entièrement imprimés pourraient être fabriqués à plat sur des rubans flexibles (en plastique ou papier) avant d'être pliés ou enroulés pour obtenir la forme souhaitée, comme schématisé sur la Figure III-24. Le rendement d'un système thermoélectrique global est une combinaison entre les propriétés des matériaux, leur mise en forme et la conception du dispositif pour la conversion thermoélectrique. Il est donc important de réaliser des matériaux en tenant de l'architecture final du système. Par ailleurs, des architectures optimales peuvent être déterminées grâce à des travaux de simulation (à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics par exemple) pour lesquels les caractéristiques de chaque matériau sont nécessaires (conductivité thermique, masse volumique, capacité calorifique, conductivité électrique, permittivité relative et coefficient Seebeck).



**Figure III-24 : Schéma de deux générateurs thermoélectriques envisagés : a) de type 'accordéon' b) de type 'rouleau'.**

Ces micro-générateurs fonctionnant à des températures relativement faibles pourraient trouver une utilité dans de multiples applications fixes ou mobiles en convertissant la chaleur du corps humain (dans des vêtements par exemple) et la chaleur dissipée par les appareils électroniques, des cheminées ou des circuits de refroidissement. C'est pourquoi cette technologie, qui n'en est qu'à ses débuts, a déjà attiré l'attention d'un grand nombre de

laboratoires et notamment le spécialiste de l'impression, Fujifilm [289] (Figure III-25), prouvant ainsi que la thermoélectricité organique a un avenir devant elle.



**Figure III-25 : a) Dispositif thermoélectrique organique flexible et b) son utilisation pour alimenter une voiture électrique miniature grâce à la chaleur d'une main (Fujifilm).**



## **Conclusions et perspectives**



L'objectif de ce travail était d'étudier le dopage par co-sublimation de semi-conducteurs organiques de type n et de type p afin de les utiliser comme couches de transport de charges dans des cellules photovoltaïques à base de polymère. En effet, les interfaces couche organique/électrodes nécessitent une optimisation et une compréhension essentielles à l'amélioration des performances des dispositifs électroniques organiques.

Le dopant de type p, F<sub>4</sub>-TCNQ, déjà très connu de la communauté scientifique, a été utilisé et comparé dans des matrices de différentes natures : le ZnPc et le pentacène polycristallin d'une part et, le MeO-TPD et le NPB d'autre part. Pour le dopage de type n, nous avons opté pour le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> combiné à 2 matériaux couramment utilisés en tant que couche de transport d'électrons : le C60 et le NTCDA.

Dans tous les cas, le mécanisme de dopage a permis une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité électrique se manifestant par le rapprochement du niveau de Fermi du niveau de transport et se traduisant par une diminution du coefficient de Seebeck en valeur absolue. Pour de faibles taux de dopage, une conduction par sauts thermiquement activée a pu être mise en évidence par l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration. En revanche, pour des taux de dopage élevés, des comportements caractéristiques des semi-conducteurs dégénérés ont été observés. Ceci s'accompagne de modifications plus ou moins visibles de la morphologie augmentant la quantité de joints de grain et réduisant la mobilité des porteurs de charge plafonnant ainsi la conductivité à un maximum. Des mesures plus poussées aidant à la compréhension de la physique des semi-conducteurs dopés (détermination des niveaux d'énergie par des analyses UPS/XPS, sonde Kelvin, mesure de mobilité, études à très basses températures) et de la morphologie (diffraction des rayons X) pourraient éclaircir certains points.

L'utilisation des couches de type p dopées par F<sub>4</sub>-TCNQ comme couches de transport de trous dans une cellule OPV, n'a pas permis de développer des dispositifs suffisamment efficaces comparés à l'état de l'art. En nous appuyant sur une étude bibliographique, nous pouvons attribuer ces faibles performances à une diffusion des molécules des dopants et/ou de l'électrode d'argent à l'intérieur de la couche active. Plusieurs équipes ont montré l'efficacité du dopant MoO<sub>3</sub> sur des matériaux de transport de trous. Or le MoO<sub>3</sub> lui-même constitue actuellement une des couches d'interface les plus utilisées côté anode. Il n'est donc pas une source de dégradations dans des cellules OPV. En le mélangeant à du NPB ou du MeO-TPD,

un phénomène de dopage permettrait l'augmentation de la conductivité de la couche d'interface et éventuellement une amélioration des performances des dispositifs.

Le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  est non seulement un dopant de type n efficace mais il est surtout non destructeur pour une cellule OPV puisqu'il a déjà été utilisé dans plusieurs travaux pour réduire le travail de sortie de l'anode. Les couches de transport d'électrons dopées par le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ont alors permis la fabrication de cellules OPV affichant des performances optimales permettant de bien observer l'influence du taux de dopage et de la nature de la couche de transport sur les performances finales des dispositifs.

Pour poursuivre cette étude, les couches dopées les plus prometteuses, à savoir les couches de  $\text{C60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{NTCDA}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$  pourraient être testées dans différents dispositifs tels que des cellules OPV à base de polymères à faible bande interdite ou à base de petites molécules et dans des OLEDs. Il pourrait être également intéressant d'étudier le dopage de semi-conducteurs organiques déposés par voie liquide qui pourraient être plus intéressants d'un point de vue industriel pour la fabrication de dispositifs entièrement imprimés bien que l'évaporation soit une technique tout aussi envisageable à grande échelle.

Les travaux portant sur la thermoélectricité organique, nouvelle thématique du laboratoire, nous ont permis d'étudier les potentialités de cette technologie et d'atteindre, avec le  $\text{C60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , un facteur de puissance à l'état de l'art pour cette famille de matériau. En associant ce dernier au matériau thermoélectrique organique le plus efficace connu à ce jour, le PEDOT:PSS, nous avons pu développer un dispositif prototype et mettre au point une technique de caractérisation qui servira de base pour les travaux ultérieurs qui porteront sur deux aspects principaux : d'une part, la recherche et l'optimisation du facteur de mérite de nouveaux matériaux organiques ou hybrides et, d'autre part, la fabrication de générateurs de plus grande taille par des techniques d'impression.



## Références bibliographiques



- [1] S.A. Mann, M.J. De Wild-scholten, V.M. Fthenakis, W.G.J.H.M. Van Sark, W.C. Sinke, The energy payback time of advanced crystalline silicon PV modules in 2020 : a prospective study, *Prog. Photovoltaics*. (2014).
- [2] H. Sasabe, J. Kido, Recent Progress in Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices, *European J. Org. Chem.* 2013 (2013) 7653–7663.
- [3] K.T. Kamtekar, A.P. Monkman, M.R. Bryce, Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs)., *Adv. Mater.* 22 (2010) 572–82.
- [4] W. Gaynor, S. Hofmann, M.G. Christoforo, C. Sachse, S. Mehra, A. Salleo, et al., Color in the corners: ITO-free white OLEDs with angular color stability., *Adv. Mater.* 25 (2013) 4006–13.
- [5] C. Tang, X. Liu, F. Liu, X. Wang, H. Xu, W. Huang, Recent Progress in Polymer White Light-Emitting Materials and Devices, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 314–342.
- [6] C.J. Bettinger, Z. Bao, Organic thin-film transistors fabricated on resorbable biomaterial substrates., *Adv. Mater.* 22 (2010) 651–5.
- [7] J. Ouyang, C.-W. Chu, C.R. Szmanda, L. Ma, Y. Yang, Programmable polymer thin film and non-volatile memory device., *Nat. Mater.* 3 (2004) 918–22.
- [8] L.D. Bozano, B.W. Kean, V.R. Deline, J.R. Salem, J.C. Scott, Mechanism for bistability in organic memory elements, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 607.
- [9] J.C. Scott, L.D. Bozano, Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1452–1463.
- [10] R.C.G. Naber, K. Asadi, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, B. de Boer, Organic nonvolatile memory devices based on ferroelectricity., *Adv. Mater.* 22 (2010) 933–45.
- [11] S.J. Kang, I. Bae, Y.J. Shin, Y.J. Park, J. Huh, S.-M. Park, et al., Nonvolatile polymer memory with nanoconfinement of ferroelectric crystals., *Nano Lett.* 11 (2011) 138–44.

- [12] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K.P. Pipe, A. Arbor, C. Science, Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency., *Nat. Mater.* 12 (2013) 719–723.
- [13] C. Falkenberg, C. Uhrich, S. Olthof, B. Maennig, M.K. Riede, K. Leo, Efficient p-i-n type organic solar cells incorporating 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride as transparent electron transport material, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 034506.
- [14] P.I. Djurovich, E.I. Mayo, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors, *Org. Electron.* 10 (2009) 515–520.
- [15] S.D. Baranovskii, I.P. Zvyagin, H. Cordes, S. Yamasaki, P. Thomas, Electronic transport in disordered organic and inorganic semiconductors, *J. Non. Cryst. Solids.* 299-302 (2002) 416–419.
- [16] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press Oxford, 1979.
- [17] A. Moliton, *Electronique et Optoélectronique organiques*, 2010.
- [18] N.F. Mott, Conduction in non-crystalline materials, *Philos. Mag.* 19 (1969) 835–852.
- [19] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, Electrical conductivity of the Perylene-Bromine complex, *Nature.* 173 (1954) 168–169.
- [20] D.R. Kearns, G. Tollin, M. Calvin, Electrical Properties of Organic Solids. II. Effects of Added Electron Acceptor on Metal-Free Phthalocyanine, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 1020.
- [21] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers., *Chem. Rev.* 107 (2007) 1233–71.
- [22] B. Lüssem, M. Riede, K. Leo, Doping of organic semiconductors, *Phys. Status Solidi.* 210 (2013) 9–43.

- [23] M. Maitrot, G. Guillaud, B. Boudjema, J.J. André, J. Simon, Molecular material-based junctions: Formation of a Schottky contact with metallophthalocyanine thin films doped by the cosublimation method, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 2396.
- [24] W. Gao, A. Kahn, Electronic structure and current injection in zinc phthalocyanine doped with tetrafluorotetracyanoquinodimethane : Interface versus bulk effects, *Org. Electron.* 3 (2002) 53–63.
- [25] W. Gao, A. Kahn, Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 4040.
- [26] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D.M. Alloway, P.A. Lee, et al., Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels, *Org. Electron.* 2 (2001) 97–104.
- [27] M. Pfei, A. Beyer, B. Plo, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, et al., Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation : Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 63 (2000) 83–99.
- [28] M. Pfeiffer, a. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3202.
- [29] W. Gao, A. Kahn, Controlled p doping of the hole-transport molecular material N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 359.
- [30] A. Kahn, N. Koch, W. Gao, Electronic Structure and Electrical Properties of Interfaces between Metals and -Conjugated Molecular Films, (2003) 2529–2548.
- [31] T. Matsushima, C. Adachi, Enhancing hole transports and generating hole traps by doping organic hole-transport layers with p-type molecules of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, *Thin Solid Films.* 517 (2008) 874–877.

- 
- 
- [32] S. Olthof, W. Tress, R. Meerheim, B. Lüssem, K. Leo, Photoelectron spectroscopy study of systematically varied doping concentrations in an organic semiconductor layer using a molecular p-dopant, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 103711.
- [33] M. Schober, S. Olthof, M. Furno, B. Lüssem, K. Leo, Single carrier devices with electrical doped layers for the characterization of charge-carrier transport in organic thin-films, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 013303.
- [34] K. Fehse, S. Olthof, K. Walzer, K. Leo, R.L. Johnson, H. Glowatzki, et al., Energy level alignment of electrically doped hole transport layers with transparent and conductive indium tin oxide and polymer anodes, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 073719.
- [35] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, S. Liu, Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 139.
- [36] D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo, M. Pfeiffer, Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor–acceptor organic small molecule blends, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 79 (2003) 81–92.
- [37] J. Drechsel, M. Pfeiffer, X. Zhou, a Nollau, K. Leo, Organic Mip-diodes by p-doping of amorphous wide-gap semiconductors: CV and impedance spectroscopy, *Synth. Met.* 127 (2002) 201–205.
- [38] G. Chauhan, R. Srivastava, A. Kumar, O. Rana, P.C. Srivastava, M.N. Kamalasanan, Dependence of charge carrier mobility of 4,4',4''-tris(N-3-methylphenyl-N-phenylamino)triphenylamine on doping concentration of tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane, *Org. Electron.* 13 (2012) 394–398.
- [39] X. Zhou, J. Blochwitz, M. Pfeiffer, a. Nollau, T. Fritz, K. Leo, Enhanced Hole Injection into Amorphous Hole-Transport Layers of Organic Light-Emitting Diodes Using Controlled p-Type Doping, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 310–314.
- [40] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, a. Werner, a. Nollau, T. Fritz, et al., Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 410.

- [41] K. Harada, M. Sumino, C. Adachi, S. Tanaka, K. Miyazaki, Improved thermoelectric performance of organic thin-film elements utilizing a bilayer structure of pentacene and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F[<sub>4</sub>]-TCNQ), *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 253304.
- [42] H. Kleemann, C. Schuenemann, A. a. Zakhidov, M. Riede, B. Lüssem, K. Leo, Structural phase transition in pentacene caused by molecular doping and its effect on charge carrier mobility, *Org. Electron.* 13 (2012) 58–65.
- [43] R. Meerheim, S. Olthof, M. Hermenau, S. Scholz, A. Petrich, N. Tessler, et al., Investigation of C60F36 as low-volatility p-dopant in organic optoelectronic devices, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 103102.
- [44] R. Krause, F. Steinbacher, G. Schmid, J.H. Wemken, A. Hunze, Cheap p- and n-doping for highly efficient organic devices, *J. Photonics Energy.* 1 (2011) 011022.
- [45] S. Pfuetzner, A. Petrich, C. Malbrich, J. Meiss, M. Koch, M.K. Riede, et al., Characterisation of different hole transport materials as used in organic p-i-n solar cells, *Proc. SPIE.* 6999 (2008) 69991M.
- [46] Z.Q. Gao, B.X. Mi, G.Z. Xu, Y.Q. Wan, M.L. Gong, K.W. Cheah, et al., An organic p-type dopant with high thermal stability for an organic semiconductor, *Chem. Commun.* (2008) 117.
- [47] S. Hamwi, J. Meyer, T. Winkler, T. Riedl, W. Kowalsky, p-type doping efficiency of MoO[<sub>3</sub>] in organic hole transport materials, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 253307.
- [48] J. Qiu, Z.B. Wang, M.G. Helander, Z.H. Lu, MoO<sub>3</sub> doped 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl for low voltage organic light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 153305.
- [49] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide, *Org. Electron.* 10 (2009) 932–938.

- 
- 
- [50] T. Glaser, S. Beck, B. Lunkenheimer, D. Donhauser, A. Köhn, M. Kröger, et al., Infrared study of the MoO<sub>3</sub> doping efficiency in 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP), *Org. Electron.* 14 (2013) 575–583.
- [51] D. Kim, T. Kim, W. Jeong, J. Kim, Rhenium oxide as an efficient p -dopant to overcome S-shaped current density-voltage curves in organic photovoltaics with a deep highest occupied molecular orbital level donor layer, 153303 (2012) 1–4.
- [52] J. Meyer, S. Hamwi, S. Schmale, T. Winkler, H.-H. Johannes, T. Riedl, et al., A strategy towards p-type doping of organic materials with HOMO levels beyond 6 eV using tungsten oxide, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 702.
- [53] Z. Wang, M. Waqas Alam, Y. Lou, S. Naka, H. Okada, Enhanced carrier injection in pentacene thin-film transistors by inserting a MoO<sub>3</sub>-doped pentacene layer, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 043302.
- [54] Y.-H. Lou, M.-F. Xu, Z.-K. Wang, S. Naka, H. Okada, L.-S. Liao, Dual roles of MoO<sub>3</sub>-doped pentacene thin films as hole-extraction and multicharge-separation functions in pentacene/C<sub>60</sub> heterojunction organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 113305.
- [55] S.D. Ha, J. Meyer, A. Kahn, Molecular-scale properties of MoO<sub>3</sub>-doped pentacene, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 155434.
- [56] J.-H. Lee, D.-S. Leem, H.-J. Kim, J.-J. Kim, Effectiveness of p-dopants in an organic hole transporting material, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 123306.
- [57] J.-H. Lee, H.-M. Kim, K.-B. Kim, J.-J. Kim, Origin of charge generation efficiency of metal oxide p-dopants in organic semiconductors, *Org. Electron.* 12 (2011) 950–954.
- [58] W.-J. Shin, J.-Y. Lee, J.C. Kim, T.-H. Yoon, T.-S. Kim, O.-K. Song, Bulk and interface properties of molybdenum trioxide-doped hole transporting layer in organic light-emitting diodes, *Org. Electron.* 9 (2008) 333–338.
- [59] C.-I. Wu, C.-T. Lin, G.-R. Lee, T.-Y. Cho, C.-C. Wu, T.-W. Pi, Electronic and chemical properties of molybdenum oxide doped hole injection layers in organic light emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 033717.



- [60] M. Lehnhardt, S. Hamwi, M. Hoping, J. Reinker, T. Riedl, W. Kowalsky, Charge carrier densities in chemically doped organic semiconductors verified by two independent techniques, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 193301.
- [61] D. Zhang, J. Feng, L. Chen, H. Wang, Y. Liu, Y. Jin, et al., Role of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a p - Dopant in Improving the Hole Injection and Transport of Organic Light-Emitting Devices, 47 (2011) 591–596.
- [62] J.-H. Lee, D.-S. Leem, J.-J. Kim, Effect of host organic semiconductors on electrical doping, *Org. Electron.* 11 (2010) 486–489.
- [63] S.-J. Yoo, J.-H. Lee, J.-H. Lee, J.-J. Kim, Doping-concentration-dependent hole mobility in a ReO<sub>3</sub> doped organic semiconductor of 4,4',4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 183301.
- [64] P.-C. Kao, S.-Y. Chu, H.-H. Huang, Z.-L. Tseng, Y.-C. Chen, Improved efficiency of organic photovoltaic cells using tris (8-hydroxy-quinoline) aluminum as a doping material, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5301–5304.
- [65] T. Minakata, I. Nagoya, M. Ozaki, Highly ordered and conducting thin film of pentacene doped with iodine vapor, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 7354.
- [66] D.-S. Leem, H.-D. Park, J.-W. Kang, J.-H. Lee, J.W. Kim, J.-J. Kim, Low driving voltage and high stability organic light-emitting diodes with rhenium oxide-doped hole transporting layer, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 011113.
- [67] D.-S. Leem, J.-H. Lee, J.-J. Kim, J.-W. Kang, Highly efficient tandem p-i-n organic light-emitting diodes adopting a low temperature evaporated rhenium oxide interconnecting layer, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 103304.
- [68] C. Ganzorig, M. Fujihira, Improved drive voltages of organic electroluminescent devices with an efficient p-type aromatic diamine hole-injection layer, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 4211.
- [69] J.-H. Lee, D.-S. Leem, J.-J. Kim, High performance top-emitting organic light-emitting diodes with copper iodide-doped hole injection layer, *Org. Electron.* 9 (2008) 805–808.

- [70] T. Matsushima, C. Adachi, Enhanced hole injection and transport in molybdenum-dioxide-doped organic hole-transporting layers, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 034501.
- [71] A. Innsbruck, Explicit evidence for bipolaron formation: Cs-doped biphenyl, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 5902–5905.
- [72] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, et al., Conducting films of C60 and C70 by alkali-metal doping, *Nature.* 350 (1991) 320–322.
- [73] A. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Controlled n-type doping of a molecular organic semiconductor: Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) doped with bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF), *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4340.
- [74] A. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Pyronin B as a donor for n-type doping of organic thin films, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 4495.
- [75] Z.-Q. Xu, J.-P. Yang, F.-Z. Sun, S.-T. Lee, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, Efficient inverted polymer solar cells incorporating doped organic electron transporting layer, *Org. Electron.* 13 (2012) 697–704.
- [76] Y. Cai, H.X. Wei, J. Li, Q.Y. Bao, X. Zhao, S.T. Lee, et al., Mechanism of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as an n-type dopant in organic electron-transport film, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 113304.
- [77] J. Zhao, Y. Cai, J.-P. Yang, H.-X. Wei, Y.-H. Deng, Y.-Q. Li, et al., The role of cesium carbonate on the electron injection and transport enhancement in organic layer by admittance spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 193303.
- [78] J. Meyer, M. Kröger, S. Hamwi, F. Gnam, T. Riedl, W. Kowalsky, et al., Charge generation layers comprising transition metal-oxide/organic interfaces: Electronic structure and charge generation mechanism, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 193302.
- [79] P. Tyagi, R. Srivastava, A. Kumar, S. Tuli, M.N. Kamalasanan, Effect of doping of cesium carbonate on electron transport in Tris(8-hydroxyquinolino) aluminum, *Org. Electron.* (2013) 1–5.

- 
- 
- [80] J.-R. Lian, F.-F. Niu, Y.-W. Liu, P.-J. Zeng, Improved Hole-Blocking and Electron Injection Using a TPBI Interlayer at the Cathode Interface of OLEDs, *Chinese Phys. Lett.* 28 (2011) 047803.
- [81] C.-I. Wu, C.-T. Lin, Y.-H. Chen, M.-H. Chen, Y.-J. Lu, C.-C. Wu, Electronic structures and electron-injection mechanisms of cesium-carbonate-incorporated cathode structures for organic light-emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 152104.
- [82] K.M. Mao Sumino, Kentaro Harada, Masaaki Ikeda, Saburo Tanaka, C. Adachi<sup>1</sup>, M. Sumino, K. Harada, M. Ikeda, S. Tanaka, et al., Thermoelectric properties of n-type C60 thin films and their application in organic thermovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 093308.
- [83] J.S. Yang, D.C. Choo, T.W. Kim, Y.Y. Jin, J.H. Seo, Y.K. Kim, Electron injection mechanisms of green organic light-emitting devices fabricated utilizing a double electron injection layer consisting of cesium carbonate and fullerene, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 6149–6152.
- [84] C.K. Chan, E.-G. Kim, J.-L. Brédas, A. Kahn, Molecular n-type doping of 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride by pyronin B studied using direct and inverse photoelectron spectroscopies, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 831–837.
- [85] A. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, et al., n-Type Doping of Organic Thin Films Using Cationic Dyes, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 255–260.
- [86] T. Menke, P. Wei, D. Ray, H. Kleemann, B.D. Naab, Z. Bao, et al., A comparison of two air-stable molecular n-dopants for C60, *Org. Electron.* 13 (2012) 3319–3325.
- [87] C. Falkenberg, C. Uhrich, B. Maennig, M.K. Riede, K. Leo, 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride as transparent electron transport material in organic p-i-n solar cells, *Proc. SPIE.* 6999 (2008) 69990S–1.
- [88] F. Li, M. Pfeiffer, A. Werner, K. Harada, K. Leo, N. Hayashi, et al., Acridine orange base as a dopant for n doping of C<sub>60</sub> thin films, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 023716.

- 
- 
- [89] P. Wei, T. Menke, B.D. Naab, K. Leo, M. Riede, Z. Bao, 2-(2-Methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1H-benzimidazol-3-ium Iodide as a New Air-Stable n-Type Dopant for Vacuum-Processed Organic Semiconductor Thin Films, (2012) 10–13.
- [90] P.-C. Kao, J.-H. Lin, J.-Y. Wang, C.-H. Yang, S.-H. Chen, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as an n-type dopant on Alq<sub>3</sub>-based organic light emitting devices, J. Appl. Phys. 109 (2011) 094505.
- [91] C. Cui-Ran, C. Yu-Huan, Q. Da-Shan, Q. Wei, L. Jin-Suo, Inverted Bottom-Emission Organic Light Emitting Diode Using Two n-Doped Layers for the Enhanced Performance, Chinese Phys. Lett. 27 (2010) 117801.
- [92] J. Wuesten, C. Ziegler, T. Ertl, Electron transport in pristine and alkali metal doped perylene-3,4,9,10-tetracarboxylicdianhydride (PTCDA) thin films, Phys. Rev. B. 74 (2006) 125205.
- [93] G. Parthasarathy, C. Shen, a. Kahn, S.R. Forrest, Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials, J. Appl. Phys. 89 (2001) 4986.
- [94] C. Falkenberg, Optimizing Organic Solar Cells Transparent Electron Transport Materials for Improving the Device Performance, 2011.
- [95] C. Falkenberg, K. Leo, M.K. Riede, Improved photocurrent by using n-doped 2,3,8,9,14,15-hexachloro-5,6,11,12,17,18-hexaazatrinaphthylene as optical spacer layer in p-i-n type organic solar cells, J. Appl. Phys. 110 (2011) 124509.
- [96] T. Menke, D. Ray, J. Meiss, K. Leo, M. Riede, In-situ conductivity and Seebeck measurements of highly efficient n-dopants in fullerene C<sub>60</sub>, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 093304.
- [97] S. Schubert, Y.H. Kim, T. Menke, A. Fischer, R. Timmreck, L. Müller-Meskamp, et al., Highly doped fullerene C<sub>60</sub> thin films as transparent stand alone top electrode for organic solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 118 (2013) 165–170.
- [98] K. Kim, K. Hong, S. Kim, J. Lee, Doping Mechanism and Electronic Structure of Alkali Metal Doped Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 9158–9165.

- [99] F. Li, A. Werner, M. Pfeiffer, K. Leo, Leuco Crystal Violet as a Dopant for n-Doping of Organic Thin Films of Fullerene C<sub>60</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17076–17082.
- [100] J.H. Oh, P. Wei, Z. Bao, Molecular n-type doping for air-stable electron transport in vacuum-processed n-channel organic transistors, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 243305.
- [101] S. Tanaka, K. Kanai, E. Kawabe, T. Iwahashi, T. Nishi, Y. Ouchi, et al., Doping Effect of Tetrathianaphthacene Molecule in Organic Semiconductors on Their Interfacial Electronic Structures Studied by UV Photoemission Spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 3760–3763.
- [102] S. Tanaka, E. Kawabe, K. Kanai, T. Iwahashi, T. Nishi, Y. Ouchi, et al., n-Type doping effect on the electronic structure of organic semiconductor: doping of tetrathianaphthacene (TTN) into hexadecafluorophthalocyaninatozinc (F16ZnPc) by co-evaporation, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 144-147 (2005) 533–536.
- [103] C.K. Chan, F. Amy, Q. Zhang, S. Barlow, S. Marder, A. Kahn, N-type doping of an electron-transport material by controlled gas-phase incorporation of cobaltocene, *Chem. Phys. Lett.* 431 (2006) 67–71.
- [104] K. Harada, A.G. Werner, M. Pfeiffer, C.J. Bloom, C.M. Elliott, K. Leo, Realization of organic pn- homojunction using a novel n-type doping technique, *Org. Optoelectron. Photonics.* 5464 (2004) 1–9.
- [105] T. Xiong, F. Wang, X. Qiao, D. Ma, Cesium hydroxide doped tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum as an effective electron injection layer in inverted bottom-emission organic light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 263305.
- [106] S. Guo, S.B. Kim, S.K. Mohapatra, Y. Qi, T. Sajoto, A. Kahn, et al., n-Doping of organic electronic materials using air-stable organometallics., *Adv. Mater.* 24 (2012) 699–703.
- [107] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables ( version 43 ), *Prog. Photovoltaics.* 22 (2014) 1–9.
- [108] Research Cell Efficiency Records, [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov), (2014).

- [109] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*. 353 (1991) 737–740.
- [110] “Heliateg consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12%,” Press Release by Heliateg, “Heliateg Consol. Its Technol. Leadersh. by Establ. a New World Rec. Org. Sol. Technol. with a Cell Effic. 12%”, January 16. (2013).
- [111] E. Becquerel, Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques, *Compte Rendu Des Séances L'académie Des Sci.* 9 (1839) 145–149.
- [112] D.M. Chapin, C.S. Puller, G.L. Pearson, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power.pdf, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 676–677.
- [113] E. Zimmermann, P. Ehrenreich, T. Pfadler, J. a. Dorman, J. Weickert, L. Schmidt-Mende, Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research, *Nat. Photonics*. 8 (2014) 669–672.
- [114] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324–38.
- [115] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 15–26.
- [116] Advanced Industrial Science and Technology, Guides for increasing the efficiency of organic solar cells, *Phys.org*. (2014) 3–5.
- [117] K.-S. Liao, S.D. Yambem, A. Haldar, N.J. Alley, S. a. Curran, Designs and Architectures for the Next Generation of Organic Solar Cells, *Energies*. 3 (2010) 1212–1250.
- [118] C.H. Peters, I.T. Sachs-Quintana, J.P. Kastrop, S. Beaupré, M. Leclerc, M.D. McGehee, High Efficiency Polymer Solar Cells with Long Operating Lifetimes, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 491–494.

- [119] S. Tokito, K. Noda, Y. Taga, Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 29 (1996) 2750–2753.
- [120] M.T. Greiner, M.G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, Z.-H. Lu, Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides., *Nat. Mater.* 11 (2012) 76–81.
- [121] S. Chen, J.R. Manders, S.-W. Tsang, F. So, Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24202–24212.
- [122] M.P. de Jong, L.J. van IJzendoorn, M.J. a. de Voigt, Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2255.
- [123] Y. Sun, C.J. Takacs, S.R. Cowan, J.H. Seo, X. Gong, A. Roy, et al., Efficient, air-stable bulk heterojunction polymer solar cells using MoO(x) as the anode interfacial layer., *Adv. Mater.* 23 (2011) 2226–30.
- [124] Z. Tan, L. Li, C. Cui, Y. Ding, Q. Xu, S. Li, et al., Solution-Processed Tungsten Oxide as an Effective Anode Buffer Layer for High-Performance Polymer Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 18626–18632.
- [125] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 073508.
- [126] S. Murase, Y. Yang, Solution processed MoO<sub>3</sub> interfacial layer for organic photovoltaics prepared by a facile synthesis method., *Adv. Mater.* 24 (2012) 2459–62.
- [127] C.E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C.M. Amb, S. Tsang, T. Lai, et al., High-efficiency inverted dithienogermole-thienopyrrolodione-based polymer solar cells, 6 (2011).
- [128] S.H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, et al., Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %, *Nat. Photonics*. 3 (2009) 297.
- [129] Y. Sun, J.H. Seo, C.J. Takacs, J. Seifter, A.J. Heeger, Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO Film as an electron transport layer., *Adv. Mater.* 23 (2011) 1679–83.

- [130] M.-H. Park, J.-H. Li, A. Kumar, G. Li, Y. Yang, Doping of the Metal Oxide Nanostructure and its Influence in Organic Electronics, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1241–1246.
- [131] J. You, C.-C. Chen, L. Dou, S. Murase, H.-S. Duan, S. a Hawks, et al., Metal oxide nanoparticles as an electron-transport layer in high-performance and stable inverted polymer solar cells., *Adv. Mater.* 24 (2012) 5267–72.
- [132] Z. Tan, W. Zhang, Z. Zhang, D. Qian, Y. Huang, J. Hou, et al., High-performance inverted polymer solar cells with solution-processed titanium chelate as electron-collecting layer on ITO electrode., *Adv. Mater.* 24 (2012) 1476–81.
- [133] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, et al., Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells., *Adv. Mater.* 23 (2011) 4636–43.
- [134] S.K. Hau, Y.-J. Cheng, H.-L. Yip, Y. Zhang, H. Ma, A.K.-Y. Jen, Effect of Chemical Modification of Fullerene-Based Self-Assembled Monolayers on the Performance of Inverted Polymer Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 1892–1902.
- [135] J.H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, et al., Improved high-efficiency organic solar cells via incorporation of a conjugated polyelectrolyte interlayer., *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8416–9.
- [136] C.-L. Hsu, C.-T. Lin, J.-H. Huang, C.-W. Chu, K.-H. Wei, L.-J. Li, Layer-by-layer graphene/TCNQ stacked films as conducting anodes for organic solar cells., *ACS Nano.* 6 (2012) 5031–9.
- [137] Z. Liu, J. Li, Z.-H. Sun, G. Tai, S.-P. Lau, F. Yan, The application of highly doped single-layer graphene as the top electrodes of semitransparent organic solar cells., *ACS Nano.* 6 (2012) 810–8.
- [138] D.H. Wang, J.K. Kim, J.H. Seo, I. Park, B.H. Hong, J.H. Park, et al., Transferable graphene oxide by stamping nanotechnology: electron-transport layer for efficient bulk-heterojunction solar cells., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52 (2013) 2874–80.



- [139] Y. Gao, H.-L. Yip, K.-S. Chen, K.M. O'Malley, O. Acton, Y. Sun, et al., Surface doping of conjugated polymers by graphene oxide and its application for organic electronic devices., *Adv. Mater.* 23 (2011) 1903–8.
- [140] G. Li, C.-W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yang, Efficient inverted polymer solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 253503.
- [141] M.S. White, D.C. Olson, S.E. Shaheen, N. Kopidakis, D.S. Ginley, Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 143517.
- [142] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A.J. Giordano, H. Li, et al., A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics., *Science*. 336 (2012) 327–32.
- [143] Y. Zhou, J.W. Shim, C. Fuentes-Hernandez, T.M. Khan, B. Kippelen, Inverted organic solar cells with polymer-modified fluorine-doped tin oxide as the electron-collecting electrode, *Thin Solid Films*. 554 (2014) 54–57.
- [144] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J.W. Shim, T.M. Khan, B. Kippelen, High performance polymeric charge recombination layer for organic tandem solar cells, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9827.
- [145] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao, Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure, *Nat. Photonics*. 6 (2012) 1–25.
- [146] Z.-Q. Xu, J.-P. Yang, F.-Z. Sun, S.-T. Lee, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, Efficient inverted polymer solar cells incorporating doped organic electron transporting layer, *Org. Electron.* 13 (2012) 697–704.
- [147] F.-Z. Sun, A.-L. Shi, Z.-Q. Xu, H.-X. Wei, Y.-Q. Li, S.-T. Lee, et al., Efficient inverted polymer solar cells with thermal-evaporated and solution-processed small molecular electron extraction layer, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 133303.
- [148] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183.

- [149] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, Three-layered organic solar cell with a photoactive of codeposited pigments interlayer, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1062–1064.
- [150] K. Rostalski, D. Meissner, Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 61 (2000) 87–95.
- [151] J. Drechsel, B. Männig, D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, MIP-type organic solar cells incorporating phthalocyanine/fullerene mixed layers and doped wide-gap transport layers, *Org. Electron.* 5 (2004) 175–186.
- [152] S. Uchida, J. Xue, B.P. Rand, S.R. Forrest, Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C<sub>60</sub> active layer, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4218.
- [153] J. Xue, B.P. Rand, S. Uchida, S.R. Forrest, Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 124903.
- [154] J. Xue, B.P. Rand, S. Uchida, S.R. Forrest, A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell, *Adv. Mater.* 17 (2005) 66–71.
- [155] and M.P. D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo, Influence of doped-charge transport layers on the photovoltaic performance of donor-acceptor blend p-i-n type organic solar cells, *Chem. Soc. Ethiop.* 18 (2004) 101–109.
- [156] B. Maennig, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, a. Werner, F. Li, et al., Organic p - i - n solar cells, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 79 (2004) 1–14.
- [157] K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, et al., Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells Based on a New Low-Bandgap Oligothiophene and Fullerene C<sub>60</sub>, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2872–2875.
- [158] C. Falkenberg, C. Uhrich, S. Olthof, B. Maennig, M.K. Riede, K. Leo, Efficient p-i-n type organic solar cells incorporating 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride as transparent electron transport material, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 034506.

- [159] S. Pfuetzner, J. Meiss, A. Petrich, M. Riede, K. Leo, Improved bulk heterojunction organic solar cells employing C<sub>70</sub> fullerenes, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 223307.
- [160] W. Tress, K. Leo, M. Riede, Effect of concentration gradients in ZnPc:C60 bulk heterojunction organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 2981–2986.
- [161] D. Wynands, M. Levichkova, M. Riede, M. Pfeiffer, P. Baeuerle, R. Rentenberger, et al., Correlation between morphology and performance of low bandgap oligothiophene:C60 mixed heterojunctions in organic solar cells, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 014517.
- [162] M. Riede, C. Uhrich, J. Widmer, R. Timmreck, D. Wynands, G. Schwartz, et al., Efficient Organic Tandem Solar Cells based on Small Molecules, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3019–3028.
- [163] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 244102.
- [164] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, S.R. Forrest, Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5757.
- [165] J. Meiss, T. Menke, K. Leo, C. Uhrich, W.-M. Gnehr, S. Sonntag, et al., Highly efficient semitransparent tandem organic solar cells with complementary absorber materials, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 043301.
- [166] E. New, T. Howells, P. Sullivan, T.S. Jones, Small molecule tandem organic photovoltaic cells incorporating an  $\alpha$ -NPD optical spacer layer, *Org. Electron.* 14 (2013) 2353–2359.
- [167] V. Steinmann, T.E. Umbach, M. Schädel, J. Krumrain, M.R. Lenze, H. Bärckstümmer, et al., An efficient merocyanine/zinc phthalocyanine tandem solar cell, *Org. Electron.* 14 (2013) 2029–2033.

- [168] V. Steinmann, N.M. Kronenberg, M.R. Lenze, S.M. Graf, D. Hertel, H. Bürckstümmer, et al., A simple merocyanine tandem solar cell with extraordinarily high open-circuit voltage, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 193306.
- [169] N. Ishiyama, M. Kubo, T. Kaji, M. Hiramoto, Tandem organic solar cells formed in co-deposited films by doping, *Org. Electron.* 14 (2013) 1793–1796.
- [170] L.-C. Chi, H.-F. Chen, W.-Y. Hung, Y.-H. Hsu, P.-C. Feng, S.-H. Chou, et al., Donor-acceptor small molecule with coplanar and rigid  $\pi$ -bridge for efficient organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 109 (2013) 33–39.
- [171] M. Telkes, The Efficiency of Thermoelectric Generators. I., *J. Appl. Phys.* 18 (1947) 1116.
- [172] A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* Abram Fedorovich Ioffe Infosearch, ltd., 1957 - 184 pages, Infosearch, 1957.
- [173] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 16631–16634.
- [174] T.C. Harman, M.P. Walsh, B.E. Laforge, G.W. Turner, Nanostructured thermoelectric materials, *J. Electron. Mater.* 34 (2005) L19–L22.
- [175] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit., *Nature.* 413 (2001) 597–602.
- [176] I. Kim, (Bi , Sb)<sub>2</sub>(Te , Se)<sub>3</sub> -based thin film thermoelectric generators, *Mater. Lett.* 43 (2000) 221–224.
- [177] H. Böttner, J. Nurnus, A. Gavrikov, G. Kühner, M. Jägle, C. Künzel, et al., New thermoelectric components using microsystem technologies, *J. Microelectrochemical Syst.* 13 (2004) 414–420.
- [178] H.-B. Lee, H.J. Yang, J.H. We, K. Kim, K.C. Choi, B.J. Cho, Thin-film thermoelectric module for power generator applications using a screen-printing method, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 615–619.

- [179] J. Weber, K. Potjekamloth, F. Haase, P. Detemple, F. Volklein, T. Doll, Coin-size coiled-up polymer foil thermoelectric power generator for wearable electronics, *Sensors Actuators A Phys.* 132 (2006) 325–330.
- [180] L. Francioso, C. De Pascali, I. Farella, C. Martucci, P. Cretì, P. Siciliano, et al., Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors, *J. Power Sources.* 196 (2011) 3239–3243.
- [181] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit., *Nature.* 413 (2001) 597–602.
- [182] N.T. Kemp, A.B. Kaiser, C. Liu, B. Chapman, O. Mercier, A.M. Carr, et al., Thermoelectric power and conductivity of different types of polypyrrole, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 37 (1999) 953–960.
- [183] N. Mateeva, H. Niculescu, J. Schlenoff, L.R. Testardi, Correlation of Seebeck coefficient and electric conductivity in polyaniline and polypyrrole, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3111.
- [184] Q. Yao, L. Chen, W. Zhang, S. Liufu, X. Chen, Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites, *ACS Nano.* 4 (2010) 2445–2451.
- [185] J. Sun, M.-L. Yeh, B.J. Jung, B. Zhang, J. Feser, a. Majumdar, et al., Simultaneous Increase in Seebeck Coefficient and Conductivity in a Doped Poly(alkylthiophene) Blend with Defined Density of States, *Macromolecules.* 43 (2010) 2897–2903.
- [186] I. Lévesque, P. Bertrand, N. Blouin, M. Leclerc, S. Zecchin, G. Zotti, et al., Synthesis and Thermoelectric Properties of Polycarbazole , Polyindolocarbazole , and Polydiindolocarbazole Derivatives, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2128–2138.
- [187] R. Yue, J. Xu, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini-review, *Synth. Met.* 162 (2012) 912–917.
- [188] O. Bubnova, Z.U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, et al., Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)., *Nat. Mater.* 10 (2011) 429–433.

- [189] H.L. Kwok, Thermoelectric power and ZT in conducting organic semiconductor, J. Electron. Mater. 41 (2011) 476–479.
- [190] D.C.D. and C.R.K. Mercouri G. Kanatzidis, Chun-Guey Wu, Henry O. Marcy, Conductive Polymer/Oxide Bronze Nanocomposites. Intercalated Polythiophene in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Xerogels, Chem. Mater. 2 (1990) 222–224.
- [191] C. Wu, D.C. Degroot, H.O. Marcy, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, Y. Liu, et al., Redox intercalative polymerization of aniline in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel . The postintercalative intralamellar polymer growth in polyaniline/metal oxide nanocomposites is facilitated by molecular oxygen, Chem. Mater. 8 (1996) 1992–2004.
- [192] P. Gómez-Romero, O. Ayyad, J. Suárez-Guevara, D. Muñoz-Rojas, Hybrid organic–inorganic materials: from child’s play to energy applications, J. Solid State Electrochem. 14 (2010) 1939–1945.
- [193] B. Casal, P. Aranda, M. Saviro, J.C. Galva, Hybrid materials based on vanadium pentoxide intercalation complexes, 1004 (2001) 990–1004.
- [194] E. Guerra, Synthesis, Characterization, and Conductivity Studies of Poly-o-Methoxyaniline Intercalated into V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Xerogel, J. Solid State Chem. 168 (2002) 134–139.
- [195] M. Ferreira, F. Huguenin, V. Zucolotto, E. Pereira, S.I. Co, D. Torresi, et al., Electroactive Multilayer Films of Polyaniline and Vanadium Pentoxide, Society. (2003) 8351–8354.
- [196] X.B. Zhao, S.H. Hu, M.J. Zhao, T.J. Zhu, Thermoelectric properties of Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>/polyaniline hybrids prepared by mechanical blending, Mater. Lett. 52 (2002) 147–149.
- [197] Y. Li, Q. Zhao, Y. Wang, K. Bi, Synthesis and characterization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/polyaniline composites, Mater. Sci. Semicond. Process. 14 (2011) 219–222.
- [198] H. Anno, M. Fukamoto, Y. Heta, K. Koga, H. Itahara, R. Asahi, et al., Preparation of Conducting Polyaniline–Bismuth Nanoparticle Composites by Planetary Ball Milling, J. Electron. Mater. 38 (2009) 1443–1449.

- [199] K. Majid, R. Tabassum, a. F. Shah, S. Ahmad, M.L. Singla, Comparative study of synthesis, characterization and electric properties of polypyrrole and polythiophene composites with tellurium oxide, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 20 (2008) 958–966.
- [200] L. Bao-Yang, L. Cong-Cong, L. Shan, X. Jing-Kun, J. Feng-Xing, L. Yu-Zhen, et al., Thermoelectric Performances of Free-Standing Polythiophene and Poly(3-Methylthiophene) Nanofilms, *Chinese Phys. Lett.* 27 (2010) 057201.
- [201] C. Yu, Y.S. Kim, D. Kim, J.C. Grunlan, Thermoelectric behavior of segregated-network polymer nanocomposites., *Nano Lett.* 8 (2008) 4428–32.
- [202] D.S. Maddison, J. Unsworth, Electrical conductivity and thermoélectric power of polypyrrole with different doping levels, *Synth. Met.* 26 (1988) 99–108.
- [203] N. Toshima, Conductive polymers as a new type of thermoelectric material, *Macromol. Symp.* 186 (2002) 81–86.
- [204] K.C. See, J.P. Feser, C.E. Chen, A. Majumdar, J.J. Urban, R. a Segalman, Water-processable polymer-nanocrystal hybrids for thermoelectrics., *Nano Lett.* 10 (2010) 4664–7.
- [205] M. Sumino, K. Harada, M. Ikeda, S. Tanaka, K. Miyazaki, C. Adachi, Thermoelectric properties of n-type C60 thin films and their application in organic thermovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 093308.
- [206] U.M. D. Schlettwein , D. Woehrle , E. Karmann, Conduction type of substituted tetraazaporphyrins and perylene tetracarboxylic acid diimides as detected by thermoelectric power measurements, *Chem. Mater.* 6 (1994) 3–6.
- [207] V.D. Iwwty, Charge transport in thin organic semiconducting films: Seebeck and field effect studies, *Phys. Status Solidi.* 160 (1997) 81–87.
- [208] H. Fritzsche, A general expression for the thermoelectric power, *Solid State Commun.* 9 (1971) 1813–1815.

- [209] C.-C. Hsiao, A.-E. Hsiao, S.-A. Chen, Design of Hole Blocking Layer with Electron Transport Channels for High Performance Polymer Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1982–1988.
- [210] F. Huang, P.-I. Shih, C.-F. Shu, Y. Chi, A.K.-Y. Jen, Highly Efficient Polymer White-Light-Emitting Diodes Based on Lithium Salts Doped Electron Transporting Layer, *Adv. Mater.* 21 (2009) 361–365.
- [211] K. Zhang, S. Liu, X. Guan, C. Duan, J. Zhang, C. Zhong, et al., Alkali metal salts doped pluronic block polymers as electron injection/transport layers for high performance polymer light-emitting diodes, *Sci. China Chem.* 55 (2012) 766–771.
- [212] J. Huang, Z. Xu, Y. Yang, Low-work-function surface formed by solution-processed and thermally deposited nanoscale layers of cesium carbonate, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1966–1973.
- [213] W. Zhao, A. Kahn, Charge transfer at n-doped organic-organic heterojunctions, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 123711.
- [214] K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, et al., High-Mobility C60 Field-Effect Transistors Fabricated on Molecular- Wetting Controlled Substrates, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1713–1716.
- [215] J.G. Laquindanum, H.E. Katz, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, N-channel organic transistor materials based on naphthalene frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11331–11332.
- [216] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60 buckminsterfullerene, *Nature*. 318 (1985) 162–163.
- [217] R.C. Haddon, A.S. Perel, R.C. Morris, S.H. Chang, A.T. Fiory, A.F. Hebard, et al., Electrical resistivity and stoichiometry of  $K_xC_{60}$   $Rb_xC_{60}$  and  $Cs_xC_{60}$  films, *Chem. Phys.* 218 (1994) 100–106.
- [218] A. Mityashin, Y. Olivier, T. Van Regemorter, C. Rolin, S. Verlaak, N.G. Martinelli, et al., Unraveling the mechanism of molecular doping in organic semiconductors., *Adv. Mater.* 24 (2012) 1535–9.



- [219] D. Emin, The formation and motion of small polarons, Linear and non Linear Electron Transport in Solids, New York, 1976.
- [220] S.R. Elliott, Physics of amorphous materials, Longman Scientific & Technical, 1990.
- [221] A.B. Kaiser, Thermoelectric power and conductivity of heterogeneous conducting polymers, Phys. Rev. B. 40 (1989) 2806–2813.
- [222] A.B. Kaiser, Metallic behaviour in highly conducting polymers, Synth. Met. 45 (1991) 183–196.
- [223] P. Sheng, J. Klafter, Hopping conductivity in granular disordered systems, Phys. Rev. B. 27 (1983) 2583–2586.
- [224] A.B. Kaiser, Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers: Effects of Heterogeneous Disorder, Adv. Mater. 13 (2001) 927–941.
- [225] S.R. Elliott, Physics of Amorphous Materials, Longman Scientific & Technical, Singapour, 1983.
- [226] D. Emin, Basic issue of electronic transport in insulating polymer, Handbook of conducting polymers, Vol 2, Skotheim, T. A., 1986.
- [227] A.B. Kaiser, V. Skákalová, Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene., Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3786–801.
- [228] R.R. Heikes, R.W. Ure, Thermoelectricity : science and engineering, Interscience, New York, 1961.
- [229] P. Nagels, Hopping and related Phenomena, Advances in Disordered Semiconductors : Volume 2, n.d.
- [230] P. Nagels, M. Rotti, R. Gevers, Thermoélectrique power due to variable-range hopping, J. Non. Cryst. Solids. 60 (1983) 65–68.
- [231] L. Torsi, A. Dodabalapur, N. Ciof, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, NTCDAs organic thin-film-transistor as humidity sensor : weaknesses and strengths, Sensors Actuators A Phys. 77 (2001) 7–11.

- [232] M. Zhu, G. Liang, T. Cui, K. Varahramyan, Depletion-mode n-channel organic field-effect transistors based on NTCDA, *Solid. State. Electron.* 47 (2003) 1855–1858.
- [233] R.C. WHELAND, E.L. MARTIN, Synthesis of substituted 7,7,8,8 tetracyanoquinodimethanes, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3101.
- [234] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 729.
- [235] B. Maennig, M. Pfeiffer, a. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, Controlled p-type doping of polycrystalline and amorphous organic layers: Self-consistent description of conductivity and field-effect mobility by a microscopic percolation model, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 1–9.
- [236] C.K. Chan, A. Kahn, n-doping of pentacene by decamethylcobaltocene, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 95 (2008) 7–13.
- [237] I. Salzmann, G. Heimel, S. Duhm, M. Oehzelt, P. Pingel, B.M. George, et al., Intermolecular Hybridization Governs Molecular Electrical Doping, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 035502.
- [238] T. Minakata, M. Ozaki, H. Imai, Conducting thin films of pentacene doped with alkaline metals, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 1079–1082.
- [239] P. Parisse, M. Passacantando, S. Picozzi, L. Ottaviano, Conductivity of the thin film phase of pentacene, *Org. Electron.* 7 (2006) 403–409.
- [240] A.R. Murphy, J.M.J. Fréchet, Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1066–1096.
- [241] G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, et al., High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3911.
- [242] T. Menke, D. Ray, H. Kleemann, M.P. Hein, K. Leo, M. Riede, Highly efficient p-dopants in amorphous hosts, *Org. Electron.* 15 (2014) 365–371.

- [243] P.M. Chaikin, G. Beni, Thermopower in the correlated hopping regime, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 647–651.
- [244] Y. Abe, T. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Yamada, Y. Tokura, Control of threshold voltage in pentacene thin-film transistors using carrier doping at the charge-transfer interface with organic acceptors, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 153506.
- [245] M. Zhu, G. Liang, T. Cui, K. Varahramyan, Temperature and field dependent mobility in pentacene-based thin film transistors, *Solid. State. Electron.* 49 (2005) 884–888.
- [246] T. Ji, S. Jung, V.K. Varadan, On the correlation of postannealing induced phase transition in pentacene with carrier transport, *Org. Electron.* 9 (2008) 895–898.
- [247] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, et al., White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency., *Nature.* 459 (2009) 234–8.
- [248] M. Thelakkat, R. Fink, F. Haubner, H. Schmidt, U. Bayreuth, Synthesis and properties of novel hole transport materials for electroluminescent devices, *Macromol. Symp.* 125 (1997) 157–164.
- [249] S.K. Hau, H.-L. Yip, N.S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, A.K.-Y. Jen, Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 253301.
- [250] K. Lee, J.Y. Kim, S.H. Park, S.H. Kim, S. Cho, a. J. Heeger, Air-Stable Polymer Electronic Devices, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2445–2449.
- [251] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, P. Denk, Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1288.
- [252] H.-H. Liao, L.-M. Chen, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, Highly efficient inverted polymer solar cell by low temperature annealing of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> interlayer, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 173303.

- [253] F.-C. Chen, J.-L. Wu, S.S. Yang, K.-H. Hsieh, W.-C. Chen, Cesium carbonate as a functional interlayer for polymer photovoltaic devices, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 103721.
- [254] F.-C. Chen, S.-C. Chien, Nanoscale functional interlayers formed through spontaneous vertical phase separation in polymer photovoltaic devices, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6865.
- [255] F. Zhang, M. Ceder, O. Inganäs, Enhancing the Photovoltage of Polymer Solar Cells by Using a Modified Cathode, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1835–1838.
- [256] C. Tao, S. Ruan, X. Zhang, G. Xie, L. Shen, X. Kong, et al., Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO<sub>3</sub> buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 193307.
- [257] W. Yu, L. Shen, S. Ruan, F. Meng, J. Wang, E. Zhang, et al., Performance improvement of inverted polymer solar cells thermally evaporating nickel oxide as an anode buffer layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 98 (2012) 212–215.
- [258] F. Guillain, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, L. Vignau, Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 122 (2014) 251–256.
- [259] C. Tao, S. Ruan, G. Xie, X. Kong, L. Shen, F. Meng, et al., Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 043311.
- [260] G. Cheng, W.-Y. Tong, K.-H. Low, C.-M. Che, Thermal-annealing-free inverted polymer solar cells using ZnO/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bilayer as electron-selective layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 103 (2012) 164–170.
- [261] M. Veera Madhava Rao, Y.K. Su, T.S. Huang, Cesium Carbonate as an Effective Interfacial Layer on the High Performance of Polymer Light-Emitting Devices, *ECS Solid State Lett.* 2 (2013) R5–R7.
- [262] T.R. Briere, a. H. Sommer, Low-work-function surfaces produced by cesium carbonate decomposition, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3547.

- [263] G. Chidichimo, L. Filippelli, Organic Solar Cells: Problems and Perspectives, *Int. J. Photoenergy*. 2010 (2010) 1–11.
- [264] C.K. Chan, W. Zhao, A. Kahn, I.G. Hill, Influence of chemical doping on the performance of organic photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 203306.
- [265] V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, M.T. Rispens, Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6849.
- [266] A. Cravino, Origin of the open circuit voltage of donor-acceptor solar cells: Do polaronic energy levels play a role?, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 243502.
- [267] Z.E. Ooi, R. Jin, J. Huang, Y.F. Loo, a. Sellinger, J.C. deMello, On the pseudo-symmetric current–voltage response of bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1644.
- [268] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V Manca, On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells., *Nat. Mater.* 8 (2009) 904–9.
- [269] D. Cheyns, J. Poortmans, P. Heremans, C. Deibel, S. Verlaak, B. Rand, et al., Analytical model for the open-circuit voltage and its associated resistance in organic planar heterojunction solar cells, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 165332.
- [270] J.H. Lee, S. Cho, A. Roy, H.-T. Jung, A.J. Heeger, Enhanced diode characteristics of organic solar cells using titanium suboxide electron transport layer, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 163303.
- [271] Y.-J. Lee, J. Wang, S.R. Cheng, J.W.P. Hsu, Solution processed ZnO hybrid nanocomposite with tailored work function for improved electron transport layer in organic photovoltaic devices., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 9128–33.
- [272] S.H. Oh, S.J. Heo, J.S. Yang, H.J. Kim, Effects of ZnO Nanoparticles on P3HT : PCBM Organic Solar Cells with DMF-Modulated PEDOT:PSS Buffer Layers, *Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 11530–11534.

- [273] K. Noori, F. Giustino, Ideal Energy-Level Alignment at the ZnO/P3HT Photovoltaic Interface, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 5089–5095.
- [274] T.-H. Lai, S.-W. Tsang, J.R. Manders, S. Chen, F. So, Properties of interlayer for organic photovoltaics, *Mater. Today*. 16 (2013) 424–432.
- [275] J.R. Manders, S. Tsang, M.J. Hartel, T. Lai, S. Chen, C.M. Amb, et al., Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 2993–3001.
- [276] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P.G. Etchegoin, Y. Kim, T.D. Anthopoulos, et al., Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends., *Nat. Mater.* 7 (2008) 158–64.
- [277] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, a. J. Heeger, Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617–1622.
- [278] F. Liu, Y. Gu, J.W. Jung, W.H. Jo, T.P. Russell, On the morphology of polymer-based photovoltaics, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 50 (2012) 1018–1044.
- [279] U. Vongsaysy, D.M. Bassani, L. Servant, B. Pavageau, G. Wantz, H. Aziz, Formulation strategies for optimizing the morphology of polymeric bulk heterojunction organic solar cells: a brief review, *J. Photonics Energy*. 4 (2014) 040998.
- [280] D. Kraemer, B. Poudel, H.-P. Feng, J.C. Caylor, B. Yu, X. Yan, et al., High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration., *Nat. Mater.* 10 (2011) 532–8.
- [281] T.M. Tritt, M.A. Subramanian, Thermoelectric Materials , Phenomena , and Applications : A Bird's Eye View, *MRS Bull.* 31 (2006) 188–198.
- [282] J. Chen, D. Wang, Z. Shuai, First-Principles Predictions of Thermoelectric Figure of Merit for Organic Materials: Deformation Potential Approximation, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 3338–3347.

- [283] J.R. Olson, K.A. Topp, R. Pohl, Specific heat and thermal conductivity of solid fullerenes, *Science* (80-. ). 259 (1993) 1146–1149.
- [284] S. Timpanaro, M. Kemerink, F.J. Touwslager, M.M. De Kok, S. Schrader, Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning–tunneling microscopy, *Chem. Phys. Lett.* 394 (2004) 339–343.
- [285] D. Bagchi, R. Menon, Conformational modification of conducting polymer chains by solvents: Small-angle X-ray scattering study, *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 114–117.
- [286] J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 8443–8450.
- [287] A.M. Nardes, R. a. J. Janssen, M. Kemerink, A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 865–871.
- [288] I. Cruz-Cruz, M. Reyes-Reyes, M. a. Aguilar-Frutis, a. G. Rodriguez, R. López-Sandoval, Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT:PSS thin films, *Synth. Met.* 160 (2010) 1501–1506.
- [289] H. Kume, Nikkei Electronics, Fujifilm Shows High-efficiency Thermoelectric Converter Using Organic Material, *Nikkei Technol.* (2014) [http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS\\_EN/20130](http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20130).

## Bibliographie personnelle

- A. Barbot, C. Di Bin, B. Lucas, B. Ratier, M. Aldissi, N-type doping and thermoelectric properties of co-sublimed cesium-carbonate-doped fullerene, J. Mater. Sci. 48 (2012) 2785–2789.
- A. El Hajj, B. Lucas, A. Barbot, R. Antony, B. Ratier, M. Aldissi, Organic solar cells using a ZnO/Cu/ZnO anode deposited by ion beam sputtering at room temperature for flexible devices, J. Nanosci. Nanotechnol. 13 (2013), 5227-32.
- A. Barbot, B. Lucas, C. Di Bin, B. Ratier, M. Aldissi, Optimized inverted polymer solar cells incorporating Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-doped C60 as electron transport layer, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 193305.
- A. Barbot, B. Lucas, C. Di Bin, B. Ratier, Cesium carbonate-doped 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride used as efficient electron transport material in polymer solar cells, Org. Electron. 15 (2014) 858–863.

## Liste des congrès internationaux

- Présentation orale: Organic and hybrid polymer/oxide materials for thermoelectric applications, E-MRS 2012, Strasbourg, France, 14-18 Mai 2012.
- Poster: Cesium carbonate as n-type dopant in interface materials for polymer solar cells, E-MRS 2013, Strasbourg, France, 27-31 Mai 2013.
- Poster: Optimization and utilization of co-sublimed doped interface materials in polymer solar cells, Functional  $\pi$ -electron systems, Arcachon, France, 2-7 Juin 2013.
- Poster: Co-sublimated doped charge transport layers incorporated in polymer solar cells, E-MRS 2014, Lille, France, 26-30 Mai 2014.
- Présentation orale: Polymer solar cells including co-sublimated doped charge transport layers, ISFOE14, Thessalonique, Grèce, 7-11 Juillet 2014.



## Liste de congrès nationaux

- Poster: Organic and hybrid polymer oxide materials for thermoelectric applications, Ecole thématique sur la thermoélectricité, Ventron, France, 1-6 Juillet 2012.
- Présentation orale: Dopage de semi-conducteurs organiques par co-sublimation pour application dans des dispositifs électroniques organiques, DIELOR 2012, Limoges, France, 14-16 novembre 2012.
- Présentation orale: Dopage de couches de transport organiques déposées par co-sublimation, SFO Optique Paris 13, Paris, France, 8-11 Juillet 2013.
- Présentation orale: Dopage par co-sublimation de couches de transport pour cellules photovoltaïques organiques, Workshop Etudiant XLIM, Limoges, France, 26 Septembre 2013.
- Présentation orale: Dopage de semi-conducteurs organiques par co-sublimation et applications dans des cellules solaires organiques, JCC Nanorgasol, Mèze, France, 12-14 Novembre 2013.